N° d'ordre : 129

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE LYON

par

Jean BERTHOUX

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Emploi de la distillation azeotropique pour la séparation de certains types d'hydrocarbures

Application à un pétrole d'Alsace

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1951

devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE — Président

J. COLONGE, C. MENTZER — Membres du Jury

N° d'ordre : I29

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE LYON

par

Jean BERTHOUX

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

---:---

Première Thèse

EMPLOI DE LA DISTILLATION AZEOTROPIQUE POUR LA SEPARATION DE CERTAINS TYPES D'HYDROCARBURES

APPLICATION A UN PETROLE D'ALSACE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le I2 Juillet I95I devant la Commission d'examen :

M.M.	M.PRETTRE	Président
	J.COLONGE)	
	)	Membres du Jury
	C.MENTZER)	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552315_0004

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD , Calcul différentiel et intégral

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT, DULAC, VANEY, MEUNIER, SIRE, FROMAGEOT, LOCQUIN, de LARAMBERGUE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN , Botanique
DEJARDIN , Physique
SOLLAUD , Zoologie
THIBAUD , Physique expérimentale
EYRAUD , Calcul différentiel et intégral
THORAL , Géologie
DOEUVRE , Chimie organique
CORDIER , Physiologie
PRETTRE , Chimie industrielle
KUHNER , Botanique
COURTY , Chimie-Physique
AUMERAS, , Chimie
MALECOT , Mécanique rationnelle
PARIS , Chimie minérale
BERNARD , Physique Générale
VIRET , Géologie
BENARD , Chimie
COLONGE , Chimie

Maîtres de Conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER , Chimie Biologique
GILLES , Botanique
JANIN , Physique Générale
MOUSSA , Physique
WAUTIER , Biologie animale
Mme CHAIX , Chimie Physiologique
MM. BRACONNIER , Mathématiques
NIGON , Zoologie
MENTZER , Chimie Biologique
CUEILLERON , Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie & Phys. Sup.
STRIFFLING, Météorologie
PELLETIER , Géologie
FIASSON , Zoologie
Mme FIASSON S., Zoologie
MM. GAUTHIER J., Chimie
MAZENOT , Géologie
GAUTHIER H., Géologie
MURET , Botanique
MESNARD , Physique
TRANCHAT , Physique

Secrétaire

M. ROUX

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur J. COLONGE

Directeur-adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon
Professeur à la Faculté des Sciences .

Respectueux hommage d'un élève reconnaissant

A MES PARENTS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Bien faible témoignage de reconnaissance et d'affection

INTRODUCTION

Ces dernières années ont vu une extension croissante des agents à activité superficielle, et parmi eux, des alcoylarylsulfonates.

Ces produits sont préparés industriellement à partir d'une fraction de pétrole que l'on soumet à l'action du chlore . Soit RH un hydrocarbure quelconque du pétrole:

$$RH + Cl_2 \longrightarrow RCl + ClH$$

Les hydrocarbures chlorés sont ensuite condensés avec un hydrocarbure aromatique, par réaction de Friedel et Crafts . L'action directe de l'acide sulfurique permet alors de sulfoner les hydrocarbures alcoylaromatiques obtenus, sur le noyau aromatique :

$$RCl + H\text{-}Ar\text{-}H \xrightarrow[Cl_3Al]{} R\text{-}Ar\text{-}H + ClH$$

$$R\text{-}Ar\text{-}H + SO_4H_2 \longrightarrow R\text{-}Ar\text{-}SO_3H + H_2O$$

Ces acides alcoylarylsulfoniques sont transformés finalement en sels alcalins.

Le groupement $-SO_3Na$ apporte à la molécule d'alcoylarylsulfonate son caractère hydrophile , alors que les qualités tensioactives du produit sont surtout fonction de la taille et de la forme du squelette hydrocarboné des molécules , donc de la structure des hydrocarbures de départ .

Le pétrole utilisé est un mélange complexe d'hydrocarbures, appartenant à différentes familles (I) :

I°/ Les carbures aliphatiques	(à chaîne droite (à chaîne ramifiée
2°/ Les carbures cycliques	(cyclopentaniques (cyclohexaniques (à cycles condensés
3°/ Les carbures aromatiques	(alcoylbenzènes (alcoylnaphtalènes (tétraline et dérivés (alcoylés

De plus, dans chaque groupe, les hydrocarbures peuvent être saturés ou présenter une ou plusieurs double-liaisons.

Les proportions de ces divers types d'hydrocarbures varient selon l'origine du pétrole.

Dans nos recherches , nous nous proposions d'étudier les qualités des alcoylarylsulfonates obtenus en utilisant comme matières premières quelques fractions représentatives des divers types d'hydrocarbures constitutifs de la coupe 190-230° d'un pétrole de Péchelbronn.

Le premier objectif était donc d'obtenir ces fractions.

Nous nous sommes limités par la suite à cette première partie , en raison de ses difficultés et du temps requis pour sa réalisation , et nous avons complété notre travail en vue d'une étude plus particulière de la séparation des hydrocarbures par distillation azéotropique.

Nous avons divisé notre exposé comme suit :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I - Procédés utilisés dans la séparation des hydrocarbures
II - Séparation des hydrocarbures par distillation azéotropique

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Choix du solvant
II - Appareillage
III - Etude de quelques azéotropes de l'aniline et des hydrocarbures
IV - Séparation de mélanges synthétiques
V - Séparation de fractions de pétrole
VI - Préparation des hydrocarbures définis utilisés dans ce travail.

P A R T I E

B I B L I O G R A P H I Q U E

I - PROCEDES UTILISES DANS LA SEPARATION DES HYDROCARBURES .

Les travaux sur la constitution des pétroles sont très nombreux , et un grand nombre de méthodes ont été utilisées.

Nous étudierons d'abord les procédés physiques puis les procédés chimiques , et nous parlerons de l'application systématique de ces procédés à l'isolement des hydrocarbures purs.

Un chapitre ultérieur sera consacré à la distillation azéotropique.

1 - PROCEDES PHYSIQUES

Ce sont les plus importants , et les plus intéressants, car ils sont d'un emploi plus général que les procédés chimiques, et permettent de séparer les hydrocarbures sans les altérer.

Ainsi , c'est par l'application systématique de la distillation à différentes pressions , de la distillation azéotropique, de l'extraction , de l'adsorption et de la cristallisation que le Bureau des Standards des Etats-Unis a pu isoler , purifier et identifier la quasi totalité des hydrocarbures de la gasoline et quelques uns des hydrocarbures du kérosène (I,2), ces derniers représentant environ I6 % de la fraction 200-230°.

La plupart des autres chercheurs ont utilisé des méthodes parmi celles précitées . Toutefois , d'autres procédés ont été mis au point , tant dans des buts analytiques qu'industriels.

LA DISTILLATION ORDINAIRE .

La distillation ordinaire a été utilisée dans la presque totalité des recherches sur la constitution du pétrole.

Les premiers pionniers du pétrole l'employaient déjà, seule ou alliée à des traitements chimiques.

Citons les travaux de Schorlemmer (3), Young (4) , Pelouze et Cahours (5), Mabery (6), Warren (7), Markownikow (8), Lemoine (9), et autres (I0).

Depuis ce temps , la distillation a été sans cesse perfectionnée, tant au point de vue théorique qu'au point de vue technique et appareillage , jusqu'à devenir l'agent puissant qu'elle est de nos jours.

Théories de la distillation.

Soit un mélange binaire de 2 constituants A et B. Si X désigne les fractions molaires des constituants dans le liquide, et si l'on appelle volatilité v d'un constituant le rapport de sa tension de vapeur P à sa fraction molaire dans le liquide , nous aurons :

$$v_A = P_A / X_A \qquad v_B = P_B / X_B$$

La volatilité relative "a" de A à B sera :

$$a = v_A / v_B = \frac{P_A / X_A}{P_B / X_B} = \frac{P_A X_B}{P_B X_A}$$

Si la loi de Dalton s'applique à la vapeur, le rapport des pressions partielles sera égal au rapport des fractions molaires Y des constituants dans la vapeur .

$$P_A / P_B = Y_A / Y_B \quad \text{d'où} \quad a = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B}$$

Dans un mélange binaire :

$$X_B = 1 - X_A \qquad Y_B = 1 - Y_A$$

et par suite :

$$a = \frac{Y_A (1 - X_A)}{X_A (1 - Y_A)}$$

Le pouvoir séparateur des colonnes peut être estimé en fonction des différences de composition entre un liquide et

la vapeur qui lui fait équilibre . La hauteur de colonne produisant une séparation identique est la hauteur équivalente à un plateau théorique (11).

Lors de ses travaux sur la séparation des hydrocarbures de la gasoline , Fenske (12) a dérivé une équation permettant le calcul du nombre de plateaux théoriques nécessaires à reflux total pour effectuer une séparation donnée.

Si X_B est la composition du liquide du ballon, et X_D la composition de la vapeur en produit le plus volatil , après avoir traversé une colonne représentant une efficacité de n plateaux théoriques , nous aurons :

$$X_D / 1 - X_D = a^{n+1} (X_B / 1 - X_B)$$

d'où :
$$n + 1 = \frac{1}{\log a} \log \frac{X_D (1 - X_B)}{X_B (1 - X_D)}$$

Cette équation s'applique dans le cas du reflux total, et lorsque la volatilité relative est à peu près constante dans toute la gamme des concentrations.

De nombreuses équations ou méthodes de calcul ont été proposées dans le cas d'un reflux fini et de condition stables, c'est-à-dire dans le cas de la distillation continue.

Citons les méthodes de Sorel et Lewis (13), le procédé graphique de Mac Cabe et Thiele (14) et l'équation de Smoker (15) qui en est l'équivalent algébrique.

Dans le cas de la distillation discontinue, le problème est plus délicat , par suite du changement de composition du liquide du ballon durant la distillation.

Rose (16, 17) a établi une méthode approximative simple permettant le choix de l'appareil et des conditions à utiliser pour obtenir une séparation "standard".

Cette séparation est celle dans laquelle on peut obtenir 40% de la charge avec une pureté supérieure à 95 % en produit le plus volatil , à partir d'un mélange équimoléculaire .

A reflux total , Rose a montré qu'une séparation standard peut être obtenue avec un facteur de fractionnement $a^n = 100$.

donc $n = \log 100 / \log a$

A reflux fini , le nombre de plateaux optimum sera celui nécessitant un reflux égal pour obtenir la séparation standard. Ce nombre de plateaux est donné par la formule :

$$n_{opt} = R_{\theta opt} = 2,85 / \log a$$

Un nombre de plateaux inférieur pourra être compensé par une augmentation correspondante du reflux, et inversement ; mais ceci dans une certaine limite, afin de ne pas atteindre des valeurs prohibitives ; les valeurs limites seront :

$$n_{max} = 3,6 / \log a \quad \text{et} \quad R_{min} = 2/3\ n_{max}$$

$$n_{min} = 2,3 / \log a \quad \text{et} \quad R_{max} = 3/2\ n_{min}$$

Par utilisation des règles de Trouton et de l'équation de Clapeyron , Rose (17) a déduit une équation reliant la volatilité relative à la différence des points d'ébullition absolus des constituants :

$$\log a = 20,5\ (T_B - T_A) / 2,3\ (T_B + T_A)$$

Par suite le nombre de plateaux nécessaires pour effectuer une séparation standard peut être déterminé directement à partir des points d'ébullition absolus des constituants à séparer.

$$n_{opt} = \frac{T_B + T_A}{3\ (T_B - T_A)}$$

Cette série d'équations s'applique dans le cas où la quantité de liquide retenu dans la colonne est faible par rapport à la charge (5% environ).

Rose (18) a également étudié l'effet de la quantité de liquide retenu dans la colonne lorsqu'elle n'est pas négligeable . Contrairement à ce que l'on peut penser, il peut en découler une meilleure séparation .

Signalons que Bowman (19) a mis au point une théorie complète des colonnes à empilement basée sur l'idée de Chilton et Colburn (20), que l'action d'un empilement est essentiellement cinétique et dépend des vitesses de transfert entre phases liquide et vapeur.

L'influence de la pression de distillation sur l'efficacité des colonnes à empilement est encore mal connue. Bowman (21) a déduit de considérations théoriques l'existence d'un maximum en dessous de la pression atmosphérique , fait qui a d'ailleurs été confirmé par quelques chercheurs . Aux très basses pressions , l'efficacité tend vers 0 . Tous les empilements présenteraient ce phénomène à un degré plus ou moindre.

Sur un principe totalement différent de la rectification de contact , il existe la rectification dite "thermique", où les changements de composition sont produits uniquement par vaporisation et condensation partielles alternées (21) et cette rectification est encore utilisable à des pressions de l'ordre de 0,01 mm. Hg.

Ce genre de rectification peut venir se superposer à l'effet de la rectification de contact, lorsqu'une colonne à empilement fonctionne dans des conditions non adiabatiques et causer une meilleure séparation . Toutefois, des déviations insuffisantes aux conditions adiabatiques, soit dans le sens d'un gain , soit dans le sens d'une perte de calories causeront une séparation inférieure (21) .

Pour toutes les questions concernant la distillation , nous signalerons un très intéressant ouvrage édité récemment (22) .

Applications de la distillation à l'étude du pétrole .

L'analyse des mélanges d'hydrocarbures liquéfiables est couramment effectuée par distillation à basse température à l'aide d'appareils efficaces (23) et souvent automatiques (24) , les compositions étant calculées d'après la courbe enregistrée des températures de distillation en fonction des volumes distillés. Ces méthodes ont été notamment étudiées par Podbielniak (25) . Starr et Lane (26) ont reporté environ 1600 résultats d'analyses effectuées dans 70 laboratoires différents , et noté une précision moyenne de $\pm$ 0,46 %

La distillation est jusqu'à maintenant la méthode ayant donné le plus de renseignements sur la composition de nombreux pétroles.

Fenske et ses collaborateurs ont étudié diverses gasolines (27) , en coupant jusqu'à 180 fractions à l'aide de colonnes d'efficacité de 80 plateaux théoriques environ , et effectué des mesures de densité , indices de réfraction et indices d'octane sur les fractions obtenues . Ils ont signalé la présence de toutes les paraffines normales de C_6 à C_{13} dans le pétrole de Pennsylvanie (28) et l'absence de ces mêmes paraffines dans une gasoline du

Texas (27) . Ils ont également isolé et identifié quelques hydrocarbures.

Gooding a fractionné diverses gasolines (29) à l'aide de colonnes de 80 plateaux théoriques et a déterminé les proportions d'aromatiques , naphtènes et paraffines par des mesures réfractométriques sur les distillats. La même technique a été utilisée par Stair (30) et Griswold (31) .

La distillation a été combinée à des mesures de spectrographie ultraviolette et de réfractions spécifiques (32) , de dispersion spécifique alliée à des analyses chimiques (33, 34, 35). Bell (36) a mis au point la détermination quantitative de tous les hydrocarbures bouillant au dessous de 140°, par un fractionnement très soigné suivi de mesures spectromètriques infrarouge sur les fractions obtenues.

En Amérique , le Bureau des Standards a effectué les analyses de fractions en $C_5 - C_6$ (37) et d'un grand nombre "d'alkylats"et codimères hydrogénés (38).

Ces analyses ont été conduites à l'aide de colonnes très efficaces (125 à 200 plateaux théoriques) et des reflux très élevés . Les auteurs citent l'analyse d'un alkylat dont la distillation a duré pendant 1100 heures consécutives, à une vitesse de distillation de 4,7 cm^3 à l'heure . Toutes les heures, la température de distillation a été lue à 0,01° près , ainsi que le volume distillé . Les indices de réfraction de toutes les fractions ont été mesurés à 0,0001 . Le pourcentage des divers constituants est alors calculé d'après les courbes de distillation (points d'ébullition et indices de réfraction en fonction du volume distillé).

Citons quelques-uns des nombreux appareils mis au point pour la distillation soignée des hydrocarbures (39), y compris quelques unités entièrement automatiques (40) et les puissantes colonnes du Bureau des Standards (41).

De nombreuses références sur les applications de la distillation au pétrole ont été signalées par Rose (42) et Levin (43) .

Limites d'utilisation de la distillation ordinaire

La distillation sera utilisée chaque fois que l'on veut produire une séparation des hydrocarbures d'après la taille de leurs molécules .

Les considérations théoriques indiquées page 7 , permettent

de calculer l'efficacité des colonnes nécessaires pour fractionner un mélange binaire , d'après les températures d'ébullition des constituants purs :

soit une différence de points d'ébullition de IO, 5, 2, I° , pour une température moyenne d'ébullition de I50° C (soit 423°K); la formule :

$$n_{opt} = \frac{T_B + T_A}{3\,(T_B - T_A)}$$

permet de calculer que : 28, 56, 141 , 282 plateaux théoriques seront respectivement nécessaires pour effectuer une séparation "standard" des constituants , en utilisant des valeurs identiques pour le reflux.

Or les colonnes d'efficacité supérieure à I00 plateaux théoriques ne sont pas très courantes .

Il apparait donc que la séparation des hydrocarbures par distillation sera limitée par l'appareillage utilisé . La distillation sera sans efficacité pour séparer des hydrocarbures à points d'ébullition voisins , ou donnant lieu à des systèmes azéotropiques. Il faudra recourir alors à une autre méthode.

LES VARIANTES DE LA DISTILLATION .

Un mélange d'hydrocarbures à point d'ébullition pratiquement constant peut subir un fractionnement ultérieur par distillation si l'on arrive à changer les volatilités relatives normales des constituants.

Ceci pourra être fait :

a) Par distillation à une pression différente:

Il suffit pour cela que les points d'ébullition des constituants varient de façon différente avec la pression . Mair Glasgow et Rossini (44) ont signalé son utilisation dans l'isolement d'hydrocarbures purs à partir du pétrole, et reporté qu'elle produisait surtout une séparation par types d'hydrocarbures.

b) Par distillation en présence d'une tierce substance.

Ce procédé revient à transformer une solution idéale en

une solution non idéale , ou un système non idéal en un autre. La première condition à son application est que le tiers corps puisse être facilement séparé des hydrocarbures.

Dans une solution idéale , la tension de vapeur P d'un constituant est égale au produit de la pression de vapeur P^o du constituant pur par sa fraction molaire X dans le mélange . A une température donnée , nous aurons dans un mélange binaire les relations :

$$P_A = P^o_A X_A \qquad P_B = P^o_B X_B$$

Dans une solution non idéale , les lois de Raoult ne sont pas valables et il faut introduire un coefficient d'activité "c" pour relier la fraction molaire d'un constituant à sa tension de vapeur :

$$P_A = P^o_A X_A c_A \quad \text{et} \quad P_B = P^o_B X_B c_B$$

Le coefficient d'activité c_A n'est pas constant dans la gamme des concentrations ; il décroît usuellement depuis les valeurs de X_A voisines de 0, jusqu'à 1 pour le composé A pur; il en est de même pour c_B .

Lorsque l'on ajoute un solvant à un mélange binaire de 2 constituants , les coefficients d'activité de ces corps augmentent simultanément avec la concentration en solvant .

Pour produire une différence de volatilité relative, il s'agit de sélectionner un solvant tel que le coefficient d'activité d'un constituant augmente plus rapidement que celui de l'autre . Cela se produit généralement pour des molécules de type différent , et par suite cette méthode est utilisée pour la séparation des hydrocarbures par types.

Choix du solvant .

Griswold (45) a signalé que n'importe quel solvant polaire était convenable pour séparer les hydrocarbures . Avec tous les solvants essayés , les hydrocarbures ont montré des coefficients d'activité positifs , dont les valeur dépendent du rapport carbone-hydrogène des molécules . Les paraffines présentent le coefficient le plus haut , et les aromatiques le plus bas . Toutefois , les considérations de prix , de disponibilité , de stabilité , de

toxicité etc... réduisent le nombre des solvants utilisables.

Benedict et Rubin (46) ont discuté le choix des solvants et montré qu'un solvant sélectif pouvait être obtenu par substitution ou addition d'un groupe polaire sur la molécule de l'hydrocarbure le moins volatil ; ainsi l'aniline et le phénol agissent comme solvant sélectif dans la séparation du mélange toluène-méthylcyclohexane.

Colburn et Schoënborn (47) ont présenté les aspects théoriques de la question.

Updike , Langdon et Keyes (48) ont effectué des déterminations de volatilité relative sur les mélanges toluène-méthylcyclohexane et cyclohexane-benzène , en présence de nombreux solvants . L'action des solvants a été traduite par un facteur d'amélioration égal au rapport des volatilités relatives avec et sans solvant . De tous les corps additionnels essayés , seul le borate de triéthyle a donné un facteur négatif . Ces chercheurs ont comparé l'efficacité des solvants avec leurs constantes diélectriques , leurs moments dipolaires et leurs pressions internes.

Francis (49) a utilisé les températures critiques de solubilité de nombreux hydrocarbures et mélanges d'hydrocarbures dans des solvants variés , pour exprimer la sélectivité de ces solvants vis à vis des divers types d'hydrocarbures.

Introduction du solvant dans le système à séparer.

Le solvant n'aura une influence que s'il est en proportion importante en chaque point de l'appareil utilisé .

2 cas pourront se présenter :

I° - Le solvant a un point d'ébullition voisin de ceux des hydrocarbures . Il y aura généralement formation d'un azéotrope entre le solvant et un ou plusieurs constituants du système . La présence du solvant dans l'appareil sera assurée par les relations entre liquide et vapeur.

Nous étudierons ce cas plus loin (voir page 28).

2° - Le solvant a un point d'ébullition bien supérieur à celui des hydrocarbures à séparer ; Il peut en être facilement coupé par distillation . Par suite sa présence dans l'appareil devra être assurée par un moyen artificiel . C'est le cas de la

distillation extractive .

Applications de la distillation extractive à la séparation des hydrocarbures.

La distillation extractive est plus souple que la distillation azéotropique , du fait que la concentration du solvant est déterminable à volonté . Il en découle une meilleure séparation.

Mais elle exige un appareillage spécial . En effet, le solvant doit être ajouté de façon continue dans la partie supérieure de la colonne . Etant moins volatil que les autres constituants , le solvant est retiré en bas de la colonne avec un ou plusieurs constituants . Il doit en être séparé afin d'être recyclé en haut de l'appareil.

Aussi la distillation extractive n'a-t-elle pas été beaucoup appliquée aux opérations de laboratoire.

Par contre , elle a acquis une importance industrielle très grande pendant la dernière guerre mondiale.

Parmi les applications industrielles , nous nous contenterons de signaler la séparation du toluène du pétrole et sa purification à l'aide du phénol (50) , ainsi que la récupération et la purification du butadiène dans les procédés de déshydrogénation du butane (5I) , au moyen du furfural .

Carlson (52) a montré la possibilité d'application de nombreux solvants à la séparation de quelques mélanges d'hydrocarbures légers . Schubert (53) a continué son travail et a montré que la méthode de Carlson pouvait être utilisée dans la séparation des hydrocarbures du pétrole.

Dicks et Carlson (54) ont étudié l'influence du solvant sur les performances des colonnes à empilement , à l'aide des systèmes toluène-heptane-aniline , toluène-méthylcyclo - hexane aniline , heptane-méthylcyclohexane aniline, et cyclohexane-benzène aniline . Ils ont noté la séparation totale du toluène et du méthylcyclohexane dans une colonne d'une efficacité de I7 plateaux théoriques . Dans cette même colonne , la séparation obtenue entre l'heptane et le méthylcyclohexane est équivalente à celle produite par distillation ordinaire dans une colonne de 56 plateaux . L'azéotrope benzène-cyclohexane est cassé avec obtention de cyclohexane pur comme distillat pour une concentration en aniline de 60 %.

Fenske , Carlson et Quiggle (55) ont mis au point un procédé d'estimation de l'extraction liquide-vapeur à l'aide du système méthylcyclohexane-toluène-aniline , et montré l'application possible d'équations analogues à celles de la distillation, dans le cas du reflux total.

Dunn et ses collaborateurs (56) ont utilisé divers solvants pour séparer le toluène des fractions étroites de pétrole, et particulièrement le phénol et l'aniline.

Drickamer , Brown et White (57) ont appliqué le système quaternaire isooctane-méthylcyclohexane-toluène-phénol à l'évaluation d'une colonne commerciale.

Le procédé "Distex" a été décrit par Griswold (45) qui cite son application à la séparation de tous les carbures de la fraction de l'hexane . Il faut noter que cette combinaison de la distillation ordinaire et de la distillation extractive ne nécessite aucune colonne dépassant 50 plateaux théoriques.

Le même chercheur a étudié la distillation extractive de la fraction de l'heptane (58) et séparé l'heptane et le méthylcyclohexane à 99 % de pureté . Il a noté que la séparation la plus délicate était celle des naphtènes à bas points d'ébullition et des paraffines à points d'ébullition élevés .

La distillation extractive a été utilisée dans l'analyse d'une gasoline de craquage (59), en vue de séparer les oléfines des carbures saturés .

Quelques appareils ont été décrits dans la littérature (60) .

L' EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE.

Comme la plupart des processus de séparation , l'extraction liquide -liquide met en jeu les différences de composition existant entre 2 phases différentes .

Soit un mélange liquide de 2 hydrocarbures que l'on traite par un solvant sélectif partiellement miscible au mélange. On a séparation de 2 phases : une phase solvant contenant des hydrocarbures et une phase hydrocarbure contenant du solvant . A l'équilibre , le rapport des concentrations Y dans la phase solvant sera différent du rapport de ces concentrations X dans la phase hydrocarbure, et l'on peut définir un coefficient d'enrichissement "b".

$$b = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} = \frac{Y_A X_B}{X_A Y_B}$$

En faisant abstraction du solvant , et par rapport à l'hydrocarbure le plus soluble :

$$b = \frac{Y_A (1 - X_A)}{X_A (1 - Y_A)}$$

Ce facteur est analogue à la volatilité relative en distillation.

Varteressian et Fenske (61, 62) ont montré que pour le mélange n heptane-méthylcyclohexane , le facteur "b" avoisine I,90 alors qu'en distillation la volatilité relative "a" = I,07 . Il s'ensuit qu'un stage d'extraction donne des résultats identiques à ceux de 9 stages de distillation . Par contre , ces auteurs ne rapportent que 4 stages théoriques d'extraction dans une colonne de 3 mètres de haut .

Cannon et Fenske (63) ont monté une colonne d'extraction, utilisant un reflux en hydrocarbures pour produire une meilleure séparation .

Smith et Funk (64) ont étudié l'action du procédé vis à vis des classes d'hydrocarbures et vis à vis des différences de poids moléculaires de ces hydrocarbures . L'extraction des aromatiques d'une gasoline est réalisable pour une condensation en carbone de C_7 à C_{10} à l'aide des mélanges de glycols et de méthanol.

Hunter et Brown (65) ont déterminé les diagrammes de solubilité des systèmes : heptane-cyclohexane-aniline , heptane-cétane-aniline , cétane-benzène-aniline, et cétane-cyclohexane-aniline , en vue de leur application à la séparation des paraffines naphtènes et aromatiques .

Leslie (66) a décrit 2 appareils d'extraction de laboratoire , pour séparer les hydrocarbures à l'aide de solvants à bas points d'ébullition . L'un est en métal et permet de travailler sous pression , donc à plus haute température , condition favorable par exemple à l'extraction des aromatiques par l'anhydride sulfureux liquide .

En général , l'extraction liquide-liquide a été utilisée pour séparer les hydrocarbures aromatiques , aussi bien en laboratoire qu'industriellement . Dans ce but, de nombreux solvants ont été recommandés : anhydride sulfureux (67, 68, 69, 70) mélange d'anhydride sulfureux et d'hydrocarbures liquéfiés (7I), trichlorure d'antimoine (72), soufre liquide (73) trifluorure de bore en solution dans l'acide fluorhydrique (74) solutions aqueuses de gaz

ammoniac ou d'amines primaires (75), alcools (76) mono et poly éthylène glycols (77) mélanges d'alcools et de glycols (78) sulfolanes (79) cétones aliphatiques (80) phénylnitrométhylcarbinol (8I) acides naphtèniques en solution dans le crésol (82).

Quelques brevets revendiquent la séparation des naphtènes et paraffines par utilisation de certains composés : nitriles (83) ammoniaque liquide mélangé à des glycols , amides ou amines (84) amides additionnés de méthanol (85) cétones et esters chlorés (86).

L'acétonitrile et le furfural ont été appliqués à la séparation du butadiène (87).

Le fractionnement entre les diverses classes d'hydrocarbures peut être obtenu en dissolvant la totalité des hydrocarbures dans la méthylamine et en diminuant progressivement la solubilité par addition d'alcool méthylique (88) .

Le nitrométhane , appliqué à la séparation des aromatiques se montre sélectif en l'absence des naphtènes (89).

A la suite d'une étude comparative Hibshman (90) a conclu que l'extraction liquide - liquide était applicable à une gamme d'ébullition 3 fois plus grande que celle justiciable de l'extraction liquide - vapeur .

Signalons enfin que Griswold (9I) s'est servi de l'extraction liquide - liquide au moyen de l'aniline pour séparer une fraction d'héxane commercial en 2 portions : les paraffines d'une part , et les naphtènes et aromatiques d'autre part.

L'ADSORPTION .

Certains corps très poreux possèdent la propriété de retenir des liquides à leur surface . Certains liquides seront plus fortement retenus que d'autres . Il en résulte que lorsqu'un mélange d'hydrocarbures est mis en présence d'un adsorbant , le liquide adsorbé peut avoir une composition différente du mélange de départ.

Lorsque l'adsorbabilité des 2 hydrocarbures est sensiblement identique , c'est l'hydrocarbure se trouvant en plus faible concentration qui est adsorbé . On dit que le système présente un isotherme "S" . Il y aura une composition particulière pour laquelle l'adsorption ne produira aucun fractionnement; le cas est analogue aux azéotropes en distillation .

Plus l'adsorbabilité des 2 hydrocarbures est différente et plus une branche du "S" s'agrandit aux dépens de l'autre, si bien que l'on peut arriver à avoir adsorption du même composé dans toute la gamme de concentration . L'isotherme aura alors la forme "U" .

C'est en 1911 que Day (92) a constaté qu'une terre tendait à provoquer la séparation du benzène d'une solution benzènique d'huile paraffinique.

En 1926 , Tarasov (93) a signalé que l'utilisation d'une quantité suffisante de gel de silice permet la séparation des hydrocarbures aromatiques et Hoffmeier et Meiner (94) sont parvenus à retenir les aromatiques à un taux de 50 % par cette méthode .

Mair et White (95) ont effectué une étude systématique de la percolation de mélanges d'hydrocarbures à travers une colonne de gel de silice, et ont pu à partir de mélanges d'un volume total de I02 cm^3 contenant 5 cm^3 d'aromatiques , concentrer ceux-ci dans un volume de 5 à 8 cm^3 . Ces resultats ont été obtenus avec tous les mélanges étudiés .

Depuis , Mair a amélioré le procédé et mis au point une méthode d'analyse du pétrole (96) . Cette détermination des aromatiques s'applique aussi bien aux gasoils qu'à la gasoline (97) .

La technique consiste à introduire le mélange d'hydrocarbures dans une colonne remplie de gel de silice . Lorsque les hydrocarbures sont totalement entrés dans le gel , un désorbant fort, tel un alcool est ajouté , qui chasse devant lui les hydrocarbures. Ceux-ci sont recueillis en bas par ordre d'adsorbabilités croissantes. On collecte des fractions de volumes égaux et dont on mesure l'indice de réfraction ; les naphtènes et paraffines se trouvent en tête . L'apparition des aromatiques est signalée par une brusque augmentation de l'indice . On recueille des fractions jusqu'à ce que l'indice revienne à la valeur correspondant au désorbant pur . Les indices de réfraction permettent de calculer le pourcentage en aromatiques dans chaque fraction.

Mair a également signalé la séparation des oléfines par ce procédé (96). Elles se retrouvent entre la fraction naphtènes-paraffines et les aromatiques . Du fait de la capacité inférieure du gel vis à vis des oléfines, la colonne utilisée doit être plus haute . Une teneur minimum de 7 % en oléfines est requise pour l'obtention d'une bonne précision.

Cette technique a été améliorée par Dinneen et ses collaborateurs (98) pour la détermination des oléfines et aromatiques.

Ces auteurs signalent que les composés soufrés et azotés du pétrole se retrouvent avec les aromatiques.

L'utilisation d'un traceur fluorescent à l'ultraviolet et soluble dans les hydrocarbures aromatiques , permet d'écourter l'analyse (99) . Le rapport des hauteurs de la zone fluorescente et de la zone totale occupée par les hydrocarbures donne . directement le pourcentage des aromatiques.

La détermination des aromatiques dans les fractions très larges de pétrole (point d'ébullition inférieur à 315° C) a été décrite (100).

Des mesures de dispersion spécifique sont utilisées pour déterminer le volume des aromatiques contenus dans les fractions intermédiaires.

Lipkin (101) évite le chevauchement des classes d'hydrocarbures par utilisation d'un éluant , c'est-à-dire un liquide d'adsorbabilité inferieure à celle des aromatiques (exemple : pentane) . Les carbures saturés sont seuls chassés de la colonne.

Par ce même procédé , Clerc, Kincannon et Wier (102) reportent la séparation des saturés et des aromatiques mono, di et tricycliques . Ce résultat peut être obtenu par utilisation d'éluants d'adsorbabilité croissante.

Hirschler et Amon (103) se sont préoccupés de l'application de l'adsorption à la séparation de carbures de même degré de saturation . Ils ont trouvé que les systèmes paraffines-naphtènes présentent un isotherme en forme de "S" avec le gel de silice, alors qu'avec le charbon actif il y a adsorption de la paraffine dans toute la gamme de concentration . Les systèmes paraffine-paraffine se comportent également de façon différente vis à vis du gel de silice et du charbon de bois , ce dernier adsorbant généralement la paraffine la moins ramifiée pour toutes les concentrations . Les systèmes à isotherme "S" peuvent être utilisés avantageusement pour la purification des hydrocarbures, du fait que l'impureté est adsorbée préférentiellement . Ces chercheurs ont noté des résultats satisfaisants avec de nombreux hydrocarbures saturés .

Une colonne d'adsorption de I6 mètres de hauteur et de 17 mm. de diamètre a été utilisée par Mair et Rossini (I04) pour diverses séparations.

En vue d'étendre la séparation des aromatiques et oléfines à la gasoline de craquage , Fink et ses collaborateurs (105) se sont livrés à une étude des variables affectant

l'application du procédé à de gros échantillons : effets de la structure des hydrocarbures , de la température et de l'humidité sur la capacité d'adsorption du gel , diminution de l'activité polymérisante du gel vis à vis des hydrocarbures éthyléniques et possibilités de régénération de l'adsorbant . La séparation est meilleure lorsque le gel est plus fin, que le rapport de la longueur de la colonne au carré de son diamètre est supérieur à 80 , et quand l'hydrocarbure est forcé le plus loin possible dans l'adsorbant avant d'ajouter le désorbant . Pour obtenir une séparation étroite , les hydrocarbures ne doivent pas progresser dans la colonne de plus de 20 mm. à la minute, et le désorbant doit donner une surface de séparation bien nette avec les hydrocarbures.

Divers adsorbants peuvent être utilisés . Certaines floridines séchées à 300° ont permis la séparation des paraffines et naphtènes des aromatiques lourds dissous dans le pentane (I06). Les paraffines sont le plus fortement adsorbées . Le charbon de bois activé a été breveté (107) pour la séparation des paraffines normales (heptane, nonane) en phase vapeur ; l'emploi de silicoaluminates de chaux a été reporté pour le même usage (108).

Les aromatiques sont récupérés industriellement dans la gasoline ou le kérosène (109) par passage dans une tour contenant 1 tonne de gel de silice ; le gel est lavé au pentane et le cycle est recommencé , le pentane étant récupéré par distillation . Une telle tour permet de traiter des charges de 2.000 litres de gasoline à chaque cycle.

La séparation des oléfines et des paraffines par adsorption en phase vapeur est signalée dans un brevet (110).

Récemment le processus de séparation lui-même a retenu l'attention des chercheurs.

Mair, Westhaver et Rossini (111) en ont souligné l'analogie avec la distillation . Il y aurait un véritable échange entre les phases adsorbée et libre ; les hydrocarbures les plus fortement adsorbés tendent à se collecter vers le haut . Ces chercheurs ont déterminé un facteur de séparation analogue à la volatilité relative en distillation et ont évalué de la sorte la hauteur de colonne équivalant à un stage théorique de séparation . Des facteurs de séparation de 26, 3, 4 et 3 respectivement ont été notés avec les mélanges heptane-éthanol , benzène-hexane , et benzène-cyclohexane. Une colonne de gel de silice de 2 cm. de diamètre possède une hauteur équivalente à un stage théorique égale à I cm.

La comparaison de nombreux gels a été réalisée au moyen de mesures d'équilibre , de vitesses , de coefficients de diffusion et de capacité d'adsorption (112) .

Mair (113) a résumé les applications de l'adsorption à l'isolement des hydrocarbures . Elle a déjà été utilisée au Bureau des Standards dans les séparations suivantes:

- Aromatiques des autres hydrocarbures
- Aromatiques mononucléaires des aromatiques polynucléaires
- Oléfines des paraffines et cycloparaffines
- Paraffines des cycloparaffines (dans quel-
- Monocycloparaffines des bicycloparaffines (ques cas
- Séparation d'isomères dans chaque classe d'hydrocarbures.
- Elimination des substances polaires souillant les hydrocarbures.

L'adsorption ne permet pas la séparation des naphtènes et paraffines totales d'une fraction , mais peut donner des concentrés de ces produits.

LA CRISTALLISATION.

Nous envisageons ici par le terme "cristallisation" toute opération de séparation utilisant les équilibres liquide solide , que ce soit par abaissement ou élévation de température.

Généralement, les systèmes d'hydrocarbures présentent une composition eutectique , exception devant être faite pour les mélanges d'isomères optiques.

Les différences des températures de cristallisation des produits purs et de l'eutectique peuvent être assez élevés . Une seule opération de cristallisation simple donnera des résultats plus ou moins appréciables .

Les possibilités d'application dépendront donc essentiellement de la température de cristallisation des mélanges à séparer et de la forme du diagramme liquide - solide . La cristallisation est une méthode de séparation d'individualités.

Différentes techniques ont été utilisées pour séparer les hydrocarbures par cristallisation.

La plus simple consiste à refroidir le mélange en l'agitant et à séparer les liqueurs-mères des cristaux obtenus.

Brunn et Hicks-Bruun (114) ont par exemple purifié l'heptane normal du pétrole par ce procédé . L'hydrocarbure a été refroidi d'abord au moyen de neige carbonique et tétrachlorure de carbone, puis d'air liquide . La liqueur-mère a été séparée

par centrifugation à l'aide d'un appareil qui a été décrit (115).

Ces chercheurs ont signalé que les produits presque purs ont tendance à rester en surfusion ; auquel cas on a avantage à opérer par fusion fractionnée.

Il est fréquent également qu'en refroidissant l'hydrocarbure , il ne se forme pas de cristaux , mais une gelée , du fait de sa viscosité à la température utilisée et de l'absence de toute tendance des molécules à s'orienter.

Leslie (116) s'est penché sur ce problème et a pensé à diluer les hydrocarbures afin d'en diminuer la viscosité . Il a retenu la méthode suivante comme donnant de bons résultats :

Les hydrocarbures sont dilués avec de l'éthane ou du propane liquides . Ce mélange est alors versé en agitant dans du méthane liquide , et les cristaux formés sont séparés au moyen d'une centrifugeuse spéciale.

Ce procédé est assez coûteux et exige de grandes précautions . Il a néanmoins été utilisé couramment au Bureau des Standards , et l'oxyde de méthyle a également servi de diluant (117, 118) , ainsi que le dichlorodifluorométhane (119).

Aston et Mastrangelo (120) ont appliqué la fusion fractionnée à la purification de divers hydrocarbures et souligné la meilleure utilisation des diagrammes liquide-solide par ce procédé , que par cristallisation .

Les décalines cis et trans ont été séparées par Seyer et Walher (121) au moyen de 9 cristallisations fractionnées.

Un brevet (122) signale la séparation du styrolène de l'orthoxylène , par cristallisation et distillation fractionnée , cette dernière servant à obtenir une concentration en styrolène supérieure à la composition de l'eutectique .

Le procédé de cristallisation est évidemment applicable avec assez de facilité à la séparation des hydrocarbures solides à température ordinaire , tels les hydrocarbures naphtalèniques (123) , et hydrocarbures aliphatiques élevés (124 , 125) .

L'analyse thermique de la cristallisation est le seul critère absolu de pureté d'un hydrocarbure . Elle apporte également une preuve d'identification par la technique des

mélanges (126) .

PROCEDES PARTICULIERS.

En 1940 , Bengen a signalé la possibilité d'obtenir la formation de composés cristallisés par action de l'urée sur les hydrocarbures et divers autres composés , tels des alcools ou des esters . Cette découverte a été brevetée par l'I.G. Farbenindustrie (127).

Ces composés nouveaux ont été étudiés dans les laboratoires de la B.A.S.F. et Schlenk (128) a résumé les résultats obtenus.

La formation de ces produits est obtenue lorsque l'on fait réagir l'urée soit en poudre , soit en solution saturée aqueuse ou organique , sur le composé antagoniste liquide ou en solution . L'urée peut également être dissoute dans le produit liquide par chauffage ; le produit d'addition se forme au refroidissement .

Ces composés cristallisés se forment avec les hydrocarbures , les alcools primaires , les acides , les esters, les halogénures primaires , les aldéhydes et les cétones , à condition que leur molécule ne soit pas ramifiée . Il y a cependant quelques exceptions .

Avec les paraffines normales , les cristaux se séparant sont de forme prismatique hexagonale . Leurs clichés de poudre aux rayons X sont identiques , quelle que soit la longueur de la chaîne de la molécule antagoniste . La maille élémentaire est formée de 6 molécules d'urée , réparties sur les côtés d'un prisme hexagonal . La répétition de cette maille élémentaire crée un réseau où les molécules d'urée laissent entre elles des canaux de 2,4 A° de largeur , à l'intérieur desquels les molécules du composé antagoniste peuvent être logées . Cette dimension de 2,4 A° explique la non formation des composés cristallisés avec les hydrocarbures cycliques ou ramifiés . Les proportions stechiométriques des constituants viennent corroborer cette supposition . On a en effet concordance pour une paraffine donnée entre la longueur calculée de sa molécule , et celle calculée du canal formé par le nombre correspondant de molécules d'urée, ces dimensions tenant compte des sphères d'influence des atomes.

Il s'agit en somme de composés d'insertion se produisant avec déformation de la maille cristalline de l'urée, qui normalement est tétragonale , mais sans que la paraffine contribue à l'édification de la maille cristalline.

Les constantes d'équilibre de la réaction de formation de ces composés à partir des paraffines et des solutions aqueuses d'urée ont été déterminées , en fonction des températures par Redlich et ses collaborateurs (129) .

Zimmerschied , Dinerstein et Weitkamp (130) ont réalisé la formation des composés d'insertion par agitation directe des hydrocarbures liquides avec de l'urée pulvérisée mouillée de méthanol ; le solide étant ensuite lavé à l'aide d'un hydrocarbure ramifié léger.

Dans ces conditions , la réaction est achevée au bout d'une heure , à la température de 25° , qui semble la plus favorable au rendement . Celui-ci est meilleur lorsque la chaîne de l'hydrocarbure est plus longue et que sa concentration est plus forte dans le mélange de départ.

Les paraffines normales de C_{13} à C_{18} ont pu être ainsi isolées à partir d'un pétrole , de façon globale. Elles ont été ensuite séparées les unes des autres par distillation.

Un brevet américain a fait état de l'utilisation de la diffusion à travers des membranes de Néoprène ou de Perbunan pour séparer les hydrocarbures à chaîne droite des isoparaffines ; celles-ci diffusent environ 5 fois moins vite que les paraffines normales (131) .

2 - PROCEDES CHIMIQUES

Parmi les hydrocarbures , seuls les aromatiques et les oléfines pourront être touchés de façon à peu près sélective.

En série saturée , seul un réactif très énergique peut donner lieu à une attaque . Il s'ensuit qu'une réaction effectuée en vue de séparer des hydrocarbures saturés sera plus ou moins destructive à l'égard de tous les constituants .

Nous citons ci-dessous les méthodes les plus intéressantes:

SEPARATION DES AROMATIQUES .

Les aromatiques sont séparables d'un mélange d'hydrocarbures par sulfonation . Les acides sulfoniques peuvent être isolés

et hydrolysés ensuite pour revenir aux hydrocarbures .

Ainsi , Markownikow (8) , De La Rue et Muller (7) ont caractérisé le pseudocumène dans diverses huiles , et Mulany et Watson , l'isopropylbenzène dans un pétrole de Burma (132) .

La formation d'acides sulfoniques est utilisable pour la séparation des isomères aromatiques . En effet , le réglage de la température d'hydrolyse permet parfois d'hydrolyser sélectivement les acides sulfoniques .

Par cette méthode , Mair et Schicktanz (118) ont séparé le pseudocumène du mésitylène en pratiquant d'abord l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 80° , puis par l'acide sulfurique à 130 - 140° . De même , le métaxylène est séparable de l'éthylbenzène (118) .

La nitration a été utilisée par un grand nombre de chercheurs pour caractériser les hydrocarbures aromatiques dans le pétrole par formation de composés cristallisés , (exemples : tétrahydronaphtalène (133) , mésitylène et pseudocumène (134) , ou pour éliminer totalement les aromatiques d'une fraction de pétrole (135).

Il faut noter que le passage des dérivés nitrés aux hydrocarbures est possible , mais long et délicat.

La nitration a été utilisée dans les méthodes d'analyse (136) .

La formation de picrates est une méthode intéressante, mais non générale . Une fois isolés , les picrates libèrent facilement les hydrocarbures sous l'action de l'ammoniaque , par exemple (137) . Les naphtalène , méthyl 1 et méthyl 2 naphtalènes ont été caractérisés par ce procédé (138) , ainsi que de nombreux di et triméthylnaphtalènes dans le pétrole de Roumanie (137).

SEPARATION DES ETHYLENIQUES ET DES SATURES.

Les éthyléniques pourront être séparés par divers réactifs : les sels cuivreux (139)(140), les mélanges d'acide sulfurique et d'acide acétique (141) .

L'élimination des éthyléniques sera réalisée pratiquement par tout réactif coupant la molécule ou la polymérisant, (acide sulfurique concentré , acide phosphorique , acide

fluorhydrique (142), terres poreuses (142) etc.).

SEPARATION DES CARBURES SATURES ENTRE EUX.

Francis et Young (4) ont séparé les isomères de l'heptane en transformant les hydrocarbures en bromures et en séparant ces bromures par distillation ; la réduction par un couple zinc-cuivre permet de revenir aux hydrocarbures.

Aschan (143) a montré que tous les hydrocarbures à carbone tertiaire étant rapidement attaqués par la monochlorhydrine sulfurique , alors que les paraffines normales l'étaient très peu.

Ce principe a permis à Shepard , Henne et Midgley (144) d'isoler les paraffines normales d'une gasoline spéciale, à un très grand degré de pureté.

Il a été signalé que le tétrachlorure d'antimoine en solution dans le tétrachlorure de carbone donne un résultat analogue à la monochlorhydrine sulfurique . Une méthode de détermination rapide des paraffines normales par ce moyen a été suggérée (145).

Les méthodes chimiques doivent être appliquées avec prudence . C'est ainsi que la sulfonation peut s'accompagner d'oxydation . La nitration donnera des résultats différents selon la concentration et la composition des réactifs utilisés; elle peut même provoquer dans certaines conditions la transformation de carbures cyclohexaniques en aromatiques (119).

L'utilisation de nombreux réactifs chimiques est citée dans une comparaison entre les méthodes d'analyse des hydrocarbures légers (146)

3 - SEPARATION D'HYDROCARBURES PURS A PARTIR DU PETROLE, PAR COMBINAISON DES METHODES PRECITEES.

La distillation ordinaire est une méthode de séparation des hydrocarbures selon leur taille , alors que l'adsorption est essentiellement sélective vis à vis de leur type. L'extraction et les variantes de la distillation ne produisent une séparation par type , que si les hydrocarbures ont été déjà classés plus ou moins selon leur taille.

Un procédé logique consiste à classer d'abord les hydrocarbures selon leur taille , puis selon leur type . Les hydrocarbures de chaque type seront résolus ultérieurement par des méthodes telles que distillation et cristallisation.

Ce genre de procédé a été appliqué aux Etats-Unis dans le projet de recherches de l'Institut du pétrole, sur la constitution d'un pétrole américain de type moyen . Ce travail commencé en 1927 sur une fraction de point d'ébullition inférieur à 250° et d'un volume de 2.270 litres , n'est pas encore achevé . Cette analyse est menée de façon rigoureuse , par isolement de chaque constituant à l'état pur , son identification (147) et son élimination de toutes les fractions où il se trouve.

Les hydrocarbures se trouvant en quantités importantes sont d'abord éliminés. Après quoi il est possible de déceler , isoler et éliminer les hydrocarbures moins abondants , et ainsi de suite.

La distillation ordinaire a été utilisée au départ pour couper des fractions étroites (I°C). Elle a été poussée jusqu'à ce qu'un tour de distillation ne donne plus de résultats appréciables (118, 135, 148, 142, 150, 151). Elle a permis d'isoler quelques constituants légers (114, 152) et de reclasser les hydrocarbures après chaque élimination d'un constituant dans une fraction.

Des fractions étroites de distillation , certains hydrocarbures ont pu être isolés par cristallisation . C'est le cas , entre autres , des paraffines normales (117, 123, 149, 153).

Parfois l'élimination des aromatiques a été nécessaire avant de tenter l'isolement des carbures principaux . Cette séparation a été effectuée : par nitration dans le cas du toluène (135) , par extraction liquide - liquide (123, 154, 155) par adsorption (95) ou par distillation azéotropique (156, 157, 158).

La plupart des isoparaffines et naphtènes ont été séparés par distillation et cristallisation alternées (116, 119, 156). Toutefois la distillation azéotropique a servi dans quelques cas à préparer des concentrés de produits de chaque type (159, 160, 161, 162).

Les portions aromatiques ont pu être résolues en leurs composants par distillation et cristallisation alternées (118, 123, 155, 163), par hydrolyse sélective des acides sulfoniques (118, 155) et par distillation azéotropique (163).

Des rapports successifs ont paru dans la littérature, concernant ce Projet de Recherches (1, 2, 164).

Nous citons ci-dessous les hydrocarbures isolés jusqu'ici dans la gamme d'ébullition I80 - 230° , qui nous intéresse plus particulièrement.

Hydrocarbures	Points d'ébullition °C
n-undécane	I95,8
n-amyl benzène	204,I
1, 2, 3, 4 tétraméthylbenzène	205
1, 4 diméthyl 2 propylbenzène	206,6
tétrahydro 5, 6, 7, 8 naphtalène	207,6
I, 5 diméthyl 2 propylbenzène	208,5
I, 3, 5 triméthyl 2 éthylbenzène	2I3,3
n-dodécane	2I6,3
naphtalène	2I8
phénylcyclopentane	220,7
2 méthyl 5, 6, 7, 8 tétrahydronaphtalène	229
I méthyl 5, 6, 7, 8 tétrahydronaphtalène	234,4

L'étude des fractions d'huile de graissage du même pétrole est commencée . Par des méthodes un peu similaires , ces fractions ont été partagées en fractions plus simples correspondant à des types de composés (165, 166, 167, 168). De ces études il ressort que la portion "cire" est constituée surtout de paraffines normales et de cycloparaffines à I ou 2 noyaux , que la portion "asphalte" comprend surtout des aromatiques à noyaux très condensés , et que la portion "huile" est un mélange de cycloparaffines à 1, 2, 3 cycles et d'aromatiques ayant un nombre équivalent de noyaux par molécule.

Les 3 xylènes ont été séparés d'un pétrole japonais (169), par combinaison de la distillation azéotropique avec l'alcool méthylique , de la distillation systématique et de la cristallisation.

II - SEPARATION DES HYDROCARBURES PAR DISTILLATION AZEOTROPIQUE

Nous avons vu que l'addition d'un composé polaire à un mélange d'hydrocarbures donnait lieu à une non idéalité du système aux lois de Raoult .

Lorsque le solvant est assez peu volatil par rapport aux hydrocarbures , il peut en être facilement séparé par distillation . Par contre , lorsque sa tension de vapeur est assez peu différente de celle des hydrocarbures , il peut y avoir formation d'azéotropes entre le solvant et un ou plusieurs hydrocarbures.

SYSTEMES PRESENTANT DES AZEOTROPES.

Considérons par exemple le système heptane-éthanol , à une température donnée .

Les tensions de vapeurs des composants sont bien supérieures aux valeurs que l'on peut calculer d'après la loi de Raoult , pour des mélanges de différentes concentrations:

$$P_H > P^o_H \quad x_H$$

et

$$P_E > P^o_E \quad (1 - x_H)$$

Par suite , dans une certaine gamme de concentration, la pression de vapeur totale du mélange peu devenir supérieure à la tension de vapeur de l'alcool pur, qui est le constituant le plus volatil . Elle passe même par une valeur maximum pour une concentration X_H . Il s'ensuit que le mélange de composition X_H aura un point d'ébullition inférieur à celui de n'importe quel mélange d'heptane et d'éthanol . Il émet par ébullition une vapeur de même composition et sa présence rend la séparation totale de l'heptane et de l'éthanol impraticable par distillation. Ce mélange particulier est un azéotrope.

Un tel phénomène se produira chaque fois que la non idéalité d'un mélange , mesurée par la valeur des coefficients d'activité, sera assez prononcée , pourvu que les tensions de vapeur

des composés purs à la température considérée , aient des valeurs assez voisines .

Considérons un mélange de deux hydrocarbures de même point d'ébullition et d'un solvant.

Si dans le mélange , l'hydrocarbure A présente un coefficient d'activité plus grand que l'hydrocarbure B , du fait que les tensions de vapeur des hydrocarbures purs sont sensiblement identiques , l'azéotrope A + solvant a un point d'ébullition inférieur à celui de l'azéotrope B + solvant . Les relations normales liquide - vapeur qui existaient dans le mélange d'hydrocarbures sans solvant sont détruites , et la volatilité relative des 2 hydrocarbures prend une valeur appréciable , si le solvant est convenable.

Ce phénomène est la base même de la distillation azéotropique.

CHOIX DU SOLVANT.

De ce qui précède , nous voyons que le succès de la distillation azéotropique dépend en grande partie du choix du solvant .

Il apparait de suite qu'il y a un grand intérêt à prédire la formation des azéotropes .

Ewell (170) a publié une étude intéressante de ce problème, basée sur la conception des liaisons hydrogène . C'est à ces dernières qu'il attribue l'effet le plus important sur les déviations aux lois des solutions idéales. Partant de cette idée , il a classé tous les liquides organiques en 5 groupes , selon que leur molécule possède ou non des atomes d'hydrogène actifs et des atomes donneurs (N,O). Dans toutes les combinaisons possibles entre ces 5 groupes, Ewell a résumé le sens des déviations à l'idéalité . De son travail , il ressort que les hydrocarbures peuvent donner des azéotropes à point d'ébullition minimum avec tous les composés organiques , y compris entre eux.

Le sens de la déviation dépend, d'après Carlson (171) du signe des énergies de mélange . Cet auteur a dérivé des équations au moyen de relations thermodynamiques approchées, reliant la composition des azéotropes à la température.

Mais en général, le problème a été abordé d'après les

données expérimentales disponibles . Deux méthodes de corrélation de ces résultats ont été mises au point (172, 173, 174) . Ces méthodes sont très utiles par exemple pour délimiter le champ azéotropique d'un solvant vis à vis d'une série d'hydrocarbures homologues lorsque l'on possède les données azéotropiques pour quelques membres.

Conduite d'un entraîneur donné vis à vis des différentes classes d'hydrocarbures.

En général , tous les hydrocarbures de même point d'ébullition donnent des azéotropes avec un solvant polaire donné , quel que soit leur type . De nombreux exemples sont cités dans les publications de Lecat (175) et les tables de Horsley (176) . Des exceptions peuvent se produire , lorsque le point d'ébullition des hydrocarbures considérés est voisin des extrémités du domaine azéotropique du solvant .

Le point d'ébullition des azéotropes des divers hydrocarbures augmente avec le rapport carbone/hydrogène des molécules, c'est à dire dans l'ordre : paraffines , naphtènes et oléfines, dioléfines et aromatiques .

Ce fait observé par Mair pour 5 hydrocarbures de même point d'ébullition avec l'éthanol (44), est rapporté par tous les chercheurs ayant étudié cette question (177) ou utilisé la distillation azéotropique.

Mais la possibilité de formation d'azéotropes avec les hydrocarbures ne se borne pas aux solvants polaires (178).

C'est ainsi qu'il a été montré que les carbures aromatiques peuvent former des azéotropes avec les autres types d'hydrocarbures . Le benzène , par exemple , donne des azéotropes avec tous les hydrocarbures saturés bouillant entre 68 et 100° (179, 180, 181). Ce fait a même été utilisé pour séparer les isoheptanes du cyclohexane (182). Le phénomène n'est pas limité au benzène ; les hydrocarbures aromatiques supérieurs le montrent également, mais généralement à un degré moindre (135, 155) . La composition de 9 azéotropes entre les hydrocarbures saturés et toluène a été déterminée (183).

Des chercheurs (184) ont reporté que , lors d'une analyse par distillation et spectrographie ultraviolette , le biphényle et le méthyl-naphtalène ont été décelés dans des fractions distillant une dizaine de degrés plus bas que le point d'ébullition de ces hydrocarbures.

Au point de vue composition des azéotropes , la teneur en solvant augmente légèrement depuis les paraffines jusqu'aux aromatiques de même point d'ébullition.

Cette composition est voisine de 50 % avec les hydrocarbures de point d'ébullition égalant celui du solvant . Les hydrocarbures de point d'ébullition inférieur donnent des azéotropes plus riches en hydrocarbure, et inversement.

Enfin , la gamme d'ébullition des hydrocarbures donnant des azéotropes avec un entraîneur déterminé augmente des aromatiques aux paraffines (44, 181, 185).

Sélectivité du solvant vis à vis des types d'hydrocarbures .

En ce qui concerne la sélectivité du solvant à l'égard des classes d'hydrocarbures , toutes les considérations citées lors de l'étude des variantes de la distillation seront valables. Il convient de noter que les différences de point d'ébullition entre les azéotropes des divers hydrocarbures ne donnent qu'une bien médiocre indication, du fait que les volatilités relatives en présence du solvant sont souvent bien supérieures à celles d'hydrocarbures présentant la même différence de points d'ébullition (186). La meilleure indication sera souvent donnée par un essai direct.

Température d'ébullition du solvant.

Le point d'ébullition du solvant influe sur la composition des azéotropes . Or nous avons signalé qu'en présence d'un tiers corps la volatilité relative d'un mélange binaire est d'autant plus grande que la proportion de tiers corps est plus grande . Une concentration en solvant de 50 - 70 % sera très convenable au point de vue sélectivité . D'autre part, sauf cas particulier , et surtout dans l'industrie, une forte proportion d'hydrocarbures dans les azéotropes est désirée pour des raisons économiques. Ces raisons peuvent être conciliées en choisissant un agent de point d'ébullition aussi voisin que possible de ceux des hydrocarbures.

Cependant lorsque l'on a de petites charges à traiter au laboratoire , et que l'on ne dispose pas de colonnes suffisamment petites , on peut sélectionner un solvant de point d'ébullition assez bas , pour réduire la proportion d'hydrocarbures dans les azéotropes à une valeur telle que la quantité d'hydrocarbure immobilisée dans la colonne devienne compatible avec le volume

total des hydrocarbures à séparer (44).

APPLICATIONS DE LA DISTILLATION AZEOTROPIQUE A LA SEPARATION des HYDROCARBURES .

A/ Séparation des aromatiques des autres hydrocarbures

Cette séparation semble être la plus facile à réaliser. Elle peut être produite en une seule distillation pour des hydrocarbures de points d'ébullition pas trop différents.

Ainsi Bruun et Hicks-Bruun (156) ont séparé le benzène des hexanes isomères par distillation avec l'alcool méthylique et l'alcool éthylique . L'azéotrope benzène hexane a été résolu par Tongberg et Johnston (187) au moyen de l'alcool tertiobutylique.

A la suite d'une étude des azéotropes de l'acétonitrile et des hydrocarbures , Bishop et Danton (177) ont distillé un mélange de toluène , d'octane et d'acétonitrile . Ils ont noté la séparation totale du toluène . L'azéotrope de ce dernier passe après celui de l'octane , dont le point d'ébullition est cependant supérieur de 15° à celui du toluène . Un résultat excellent a également été reporté dans l'utilisation de l'acétonitrile avec un mélange de toluène et d'une fraction naphtènes-paraffines de même point d'ébullition (44) .

Rose et White (157) ont décrit la séparation d'un mélange synthétique de nonane et d'isopropylbenzène par l'acide acétique. Ce dernier a été appliqué avec succès à la séparation des aromatiques dans les fractions 154 - 162° C du pétrole de Pennsylvanie.

Par utilisation du monoéther butylique de l'éthylèneglycol, Glasgow (188) a reporté la séparation à peu près totale des aromatiques d'une fraction 166 - 169 du même pétrole.

La séparation des aromatiques dans les fraction étroites de pétrole de la gamme 177 - 200 a été réalisée au Bureau des Standards par distillation azéotropique dans des colonnes de plus de 100 plateaux théoriques , et avec des reflux de 130 à 1 (158).

L'agent utilisé a été l'éther monobutylique de l'éthylèneglycol pour les fractions bouillant au dessous de 189° et l'éther monométhylique du diéthylène glycol pour les autres.

Coulson et ses collaborateurs (189) ont montré la possibilité de séparer les xylènes et le styrolène des huiles de goudron de houille par distillation azéotropique sous pression réduite, avec l'éther méthylique de l'éthylène glycol, dans des colonnes de 24 plateaux théoriques.

Pendant la guerre, en vue de résoudre le problème de l'approvisionnement des Etats-Unis en toluène, la séparation de ce dernier dans les gasolines par distillation azéotropique a été brevetée (190, 191, 192). Le meilleur agent d'entraînement est l'azéotrope eau-méthyléthylcétone (193).

De nombreux entraîneurs ont été brevetés pour la séparation des hydrocarbures aromatiques : alcool méthylique et acétone en solution aqueuse (194, 195, 196) alcool propylique (197, 198, 199) acide propionique (200) nitrométhane et nitroéthane (201) alcool et eau (202) méthanol (203) acétonitrile (204).

Quelques hydrocarbures aromatiques élevés semblent être retirés industriellement du pétrole : hydrocarbures aromatiques bouillant entre 160 et 175°, au moyen de l'aniline (205) et du trichlorure d'antimoine (206).

Signalons enfin que Griswold et Bowden (207) ont montré la possibilité de purifier le benzène commercial par distillation avec l'acétone.

B/ Séparation des naphtènes et paraffines.

La séparation des naphtènes et paraffines par distillation azéotropique est bien plus difficile que celle des aromatiques; tous les chercheurs ont signalé qu'elle exige plusieurs tours successifs de distillation.

Schicktanz (161) a décrit en détail la séparation des naphtènes et paraffines de la fraction de pétrole 165 - 166° par distillation avec un excès d'acide d'acétique, à l'aide de colonnes possédant 30 plateaux de verre. Il a noté qu'il était impossible d'obtenir chaque groupe pur, mais que l'on peut préparer des concentrés de chaque type en alternant la distillation ordinaire et la distillation azéotropique.

White et Rose (159) ont utilisé la méthode de Schicktanz pour obtenir la séparation de l'éthylcyclohexane et d'un isononane.

La distillation en présence d'alcool méthylique a été

appliquée par Glasgow (162) à l'isolement de méthylhexanes et diméthylcyclopentanes à partir de la fraction 90 - 92° .

Mair , Glasgow et Rossini (44) ont publié quelques résultats obtenus par utilisation des éthers de l'éthylène et du diéthylène glycol, à l'aide de colonnes d'une efficacité de 100 plateaux théoriques.

C/ Séparation des hydrocarbures de saturation différente.

Matuszak et Frey (186) ont réussi à séparer les mélanges de butanes et de butènes selon leur classe, par distillation azéotropique avec l'anhydride sulfureux . A l'aide d'une colonne ayant une efficacité de 10 plateaux théoriques , les butanes et les butènes ont pu être obtenus avec une pureté supérieure à 99 %.

Quelques brevets signalent la séparation des monooléfines et des dioléfines dans les gaz de cracking au moyen de la méthylamine (208) et dans les gasolines de cracking à l'aide de l'acétone aqueux (209, 210) de l'isopropylamine (211) d'aldéhydes , acides ou esters légers (212).

Les oléfines et acétylènes de gaz de cracking sont séparables par distillation avec l'ammoniaque (213) sous pression.

Berg et ses collaborateurs (214) se sont penchés sur le problème de la purification du styrolène , et particulièrement de sa séparation de l'éthylbenzène, qui est très délicate par distillation ordinaire . (En effet ces deux produits ont des points d'ébullition assez différents, mais le système affiche une déviation négative aux lois de Raoult). Ils ont trouvé que la distillation azéotropique avec de nombreux solvants donne des résultats bien supérieurs à ceux de la distillation ordinaire , pour un même appareil . Cette amélioration est très forte avec le nitrométhane. Divers corps additionnels ont été proposés pour cette séparation (215, 216, 217, 218).

L'enlèvement du styrolène de son mélange avec les xylènes peut être réalisé au moyen du monoéther méthylique de l'éthylène glycol (189, 219). L'analyse d'un styrolène de recyclage , dans la fabrication des polystyrols, a pu être effectuée par distillation azéotropique avec ce même solvant sous une pression de 57 mm. de mercure (220).

D/ Séparation entre carbures d'un même type

Les aromatiques bouillant entre 204 et 206° ont été

séparés en 3 portions dont les constituants principaux étaient successivement les mono , di et trialcoylbenzènes , le 1, 2, 3, 4, tétraméthylbenzène et la tétraline (163).

De même les méthyl I et 2 naphtalènes ont été coupés des alcoylbenzènes de même point d'ébullition . Ces distillations azéotropiques ont été effectuées sous pression de 217 mm. Hg, à l'aide du diéther éthylique du diéthylène glycol (163).

Il y a donc possibilité de séparation d'une part entre les aromatiques à un ou plusieurs noyaux , et d'autre part entre les aromatiques possédant un nombre différent de chaînes latérales.

Un brevet (221) utilisant plusieurs agents azéotropiques successifs , réalise la séparation des isomères du xylène à partir d'une fraction de gasoline.

Il a été signalé que l'alcool propylique normal permet la séparation partielle de l'isooctane et de l'heptane (222).

E/ Généralisation des séparations possibles par distillation azéotropique.

Une telle question a été passée en revue par Mair , Glasgow et Rossini (44).

D'après les recherches effectuées jusqu'à présent, il semble que l'on puisse séparer :

- les aromatiques des paraffines et naphtènes en une seule distillation , si le point d'ébullition des aromatiques n'est pas trop inférieur à celui des autres hydrocarbures.

- les naphtènes des paraffines de même point d'ébullition, par plusieurs distillations.

- les hydrocarbures aromatiques à nombre différent de noyaux ou de chaînes latérales en une ou plusieurs distillations selon la complexité du mélange , à condition que les différences entre les points d'ébullition des hydrocarbures soient de même grandeur et de même signe que celles entre les points d'ébullition des azéotropes.

- les hydrocarbures naphténiques à un ou plusieurs noyaux, en plusieurs distillations , si le point d'ébullition des polycycliques n'est pas trop inférieur à celui des monocycliques.

- les monooléfines des aromatiques et paraffines , mais

difficilement des dioléfines et naphtènes.

- les dioléfines des naphtènes et paraffines , mais difficilement des aromatiques.

- parfois les isomères dans chaque classe, au moyen de colonnes très puissantes.

Dans ce dernier cas , il se peut que la différence entre les points d'ébullition des azéotropes soit moindre que celle entre les points d'ébullition des hydrocarbures, bien que la séparation soit plus facile.

En définitive , nous voyons que la distillation azéotropique ne peut être appliquée que sur des fractions étroites pour donner des résultats complets.

Mais ses nombreuses possibilités ainsi que sa facilité d'exécution nous l'ont fait choisir, parmi les méthodes que nous avons vues , pour séparer les hydrocarbures selon leur type.

P A R T I E

E X P E R I M E N T A L E

I - CHOIX DU SOLVANT

Dans les tables de Horsley de 1947 (176) certains produits sont signalés comme donnant des azéotropes avec quelques-uns des hydrocarbures de la gamme d'ébullition qui nous intéresse ici : le glycol, l'aniline , le propanediol I, 2 le pyrocatéchol , le résorcinol et la méthylhepténone .

Parmi ces composés , nous avons essayé les plus courants: le glycol et l'aniline , cette dernière plus particulièrement, car elle nous a paru intéressante.

En effet , c'est un solvant qui a été couramment utilisé en distillation extractive , et qui a donné dans ce procédé les meilleures séparations entre paraffines et naphtènes (55). Nous avons également essayé un de ses homologues: l'orthotoluidine.

Les points d'ébullition de ces 3 produits:

aniline	:	I84°3
o-toluidine		I99°
glycol		I96°

nous ont paru convenables par rapport à ceux des hydrocarbures à séparer.

ESSAIS DE CES SOLVANTS

La comparaison des améliorations apportées au fractionnement par ces trois solvants , a été faite par distillation directe de fractions étroites de pétrole privées d'aromatiques (voir la préparation de ces fractions au chapitre V).

Les fractions ayant les points d'ébullition suivants sous 30 mm.Hg, ont été utilisées :

(II2 - II4° avec le glycol et l'orthotoluidine
(
(95,8 - 97° et 92 - 94° avec l'aniline

A/ ESSAIS DU GLYCOL ET DE L'ORTHOTOLUIDINE

L'appareil utilisé comportait une colonne Hempel de 17 cm. remplie de perles de 6mm. de diamètre. En distillation ordinaire, une telle colonne ne doit pas produire de fractionnement bien appréciable du pétrole traité.

Densité du pétrole utilisé = 0,780

a) Un mélange de 100 cm^3 de glycol et de 100 cm^3 de pétrole a été distillé, à la vitesse d'une goutte à la seconde.

Le glycol donne lieu à la formation d'azéotropes hétérogènes.

Trois distillats successifs ont été recueillis, traités à l'eau pour éliminer le glycol et séchés.

Nous donnons ci-dessous les températures d'ébullition non corrigées, les densités à 20° et pourcentages en volume par rapport au pétrole de départ de ces distillats lavés:

1°/	178°	D_4^{20} = 0,778	62,5 %
2°/	178 - 180	= 0,783	35 %
3°/	180 - 196	= 0,784	2 %

b) Les mêmes conditions de distillation ont été appliquées avec l'orthotoluidine.

Dans ce cas il y a formation d'azéotropes homogènes à point d'ébullition minimum, et les distillats se séparent en deux couches par refroidissement.

Les distillats ont été traités par addition d'acide chlorhydrique dilué, et lavages à l'acide, puis à l'eau des hydrocarbures séparés.

Les résultats suivants ont été obtenus:

1°/	192,5 - 193	D_4^{20} = 0,772	35 %
2°/	193 - 194	= 0,776	20 %
3°/	194 - 196	= 0,785	37,5 %
4°/	196 - 199	= 0,814	5 %

La comparaison des deux essais précédents (voir figure I page 41) montre la supériorité de l'orthotoluidine.

Il est probable que la coexistence de 2 phases liquides dans le cas du glycol , empêche tout fractionnement.

B/ DISTILLATION AZEOTROPIQUE AVEC L'ANILINE.

Ces essais ont été effectués à l'aide d'une colonne de 30 mm. de diamètre , remplie de perles de 6mm. sur une hauteur de 50 cm.

Les mêmes phénomènes que dans le cas de l'orthotoluidine ont été observés.

a) Fractions 95,8 - 97°

Après une première opération , une seconde a été pratiquée sur les fractions de tête de la première.

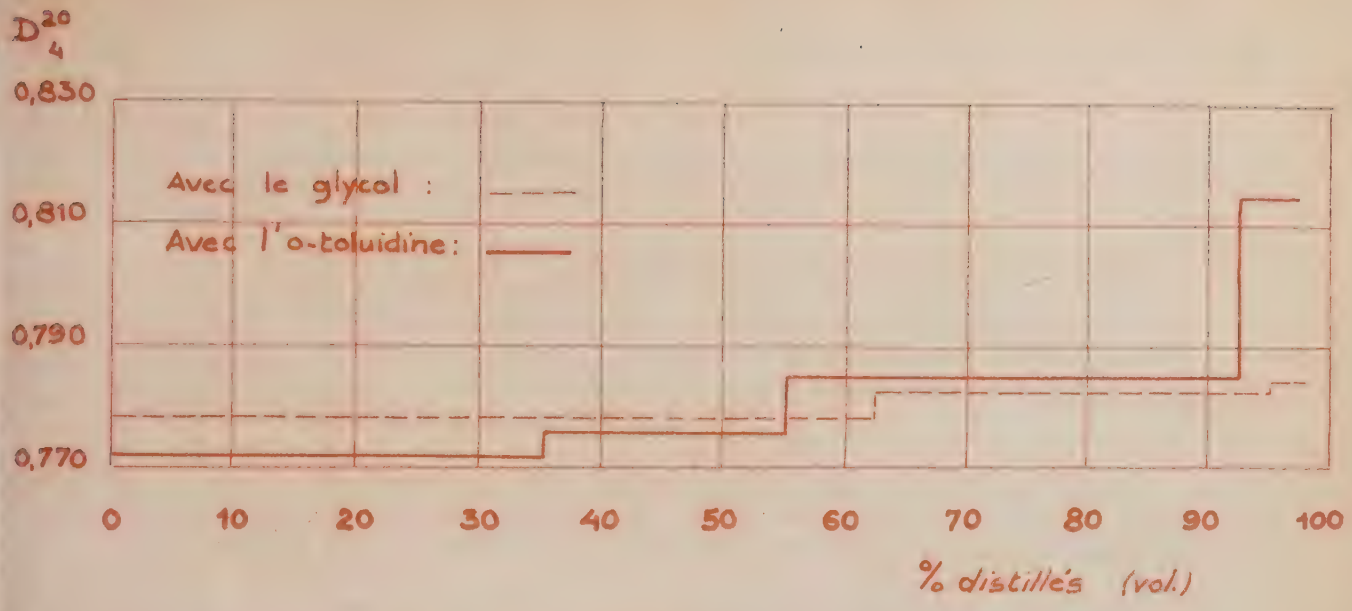
Densité initiale de la fraction = 0,764

Ière distillation :

Lors des lavages par l'acide chlorhydrique, nous avons traité séparément les deux couches se formant par refroidissement des distillats . Chaque fraction nous a donc donné deux portions d'hydrocarbures dont l'une (p) provient de la couche pétrole, et l'autre (a) de la couche aniline . Le dernier distillat était homogène et riche en aniline.

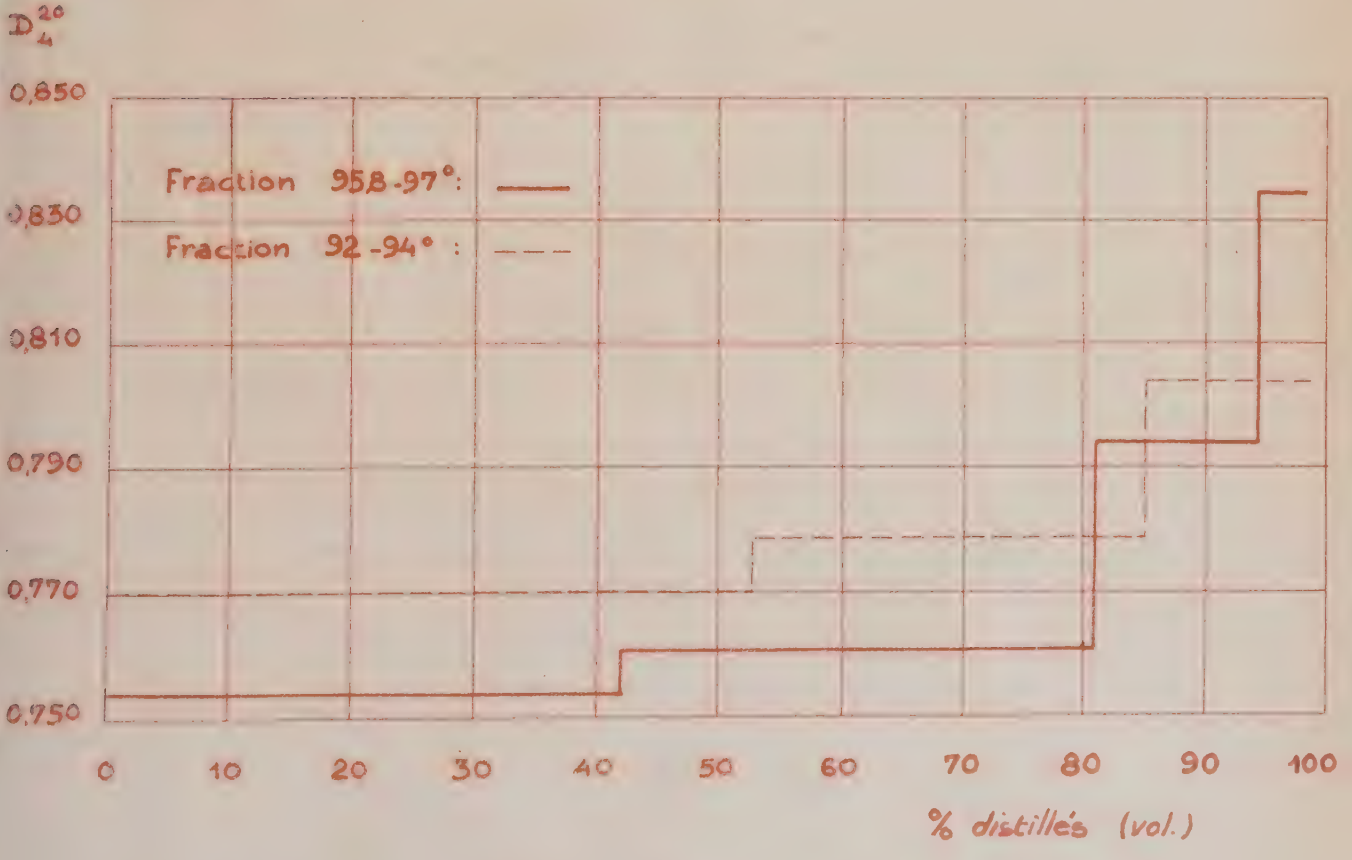
I	I74°	(1 p	0,753	40 %
		(I a	0,754	I,8 %
2	I74 - I75°	(2 p	0,76I	37 %
		(2 a	0,767	2 %
3	I75 - I78°	(3 p	0,794	I2,5 %
		(3 a	0,797	0,8 %
4	I78 - I83°	(4 a	0,833	2 %

Les densités montrent qu'il se produit au refroidissement



ESSAIS DE DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

FRACTION 112,5 - 114°



ESSAIS DE DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

AVEC L'ANILINE

des distillats une extraction liquide - liquide avec entraînement préférentiel des naphtènes par l'aniline.

Il semble donc y avoir un petit avantage à recycler les couches d'aniline au fur et à mesure de la distillation, en tête de colonne . Ce procédé a l'avantage supplémentaire d'éviter la neutralisation globale des distillats par l'acide chlorhydrique , et de permettre la récupération de l'aniline par distillation en fin d'opération.

Ce procédé a été appliqué à la distillation d'une seconde quantité de la fraction initiale , distillation qui nous a conduit à des résultats visiblement identiques aux précédents.

Donc, il semble au moins que la décantation des distillats avec retour au fur et à mesure dans la colonne de la couche inférieure , peut être conservée sans inconvénient.

2ème distillation.

Effectuée sur les fractions légères précédentes.

Après regroupage de diverses fractions , le bilan de la séparation obtenue sur la fraction 95,8 - 97 s'établit comme suit :

I	D_4^{20}	=	0,7525	52,6 %
2		=	0,763	2I,2 %
3		=	0,800	I9 %

(voir figure II page 41).

b) Fraction 92 - 94°

Mode opératoire: identique à celui ci-dessus, mais une seule distillation.

Densité initiale de la fraction : 0,778

Résultats:

I	I72°	D_4^{20}	= 0,770	52,4 %
2	I72 - I73°		= 0,778	32 %
3	I73 - I82°		= 0,803	I4,8 %

(voir figure II page 41).

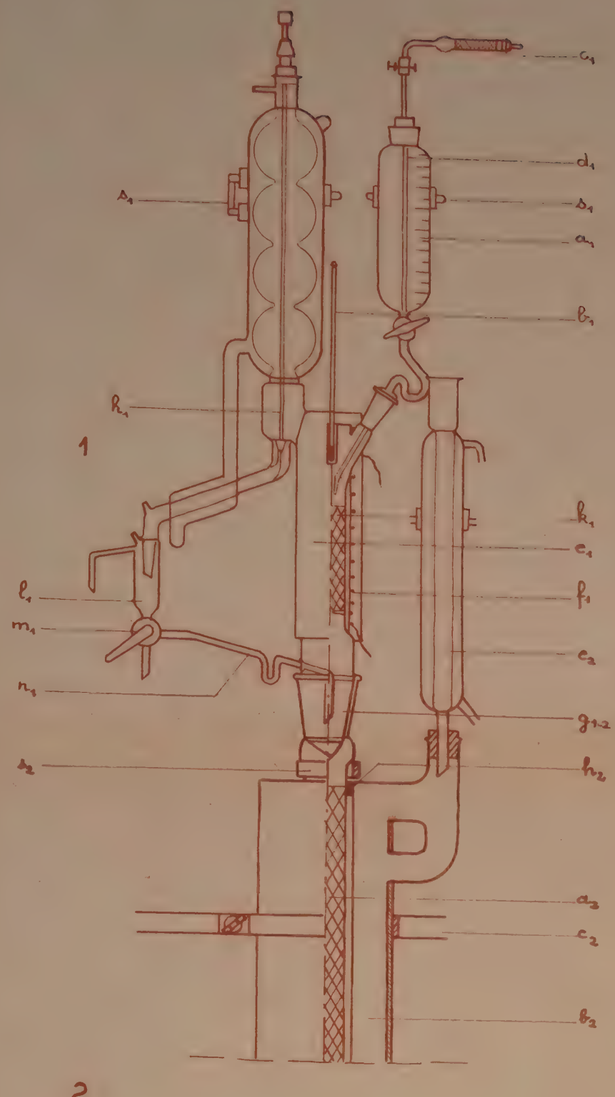
CONCLUSIONS DES ESSAIS

De bons résultats ont été obtenus avec l'orthotoluidine et l'aniline . Mais cette dernière est préférable étant meilleure marché , pour les fractions avec lesquelles elle est utilisable.

Nous avons donc décidé d'employer l'aniline , malgré ses inconvénients :

- oxydation facile ,
- toxicité des vapeurs
- hygroscopicité

qui exigent quelques précautions dans les manipulations .



1 Tête de colonne à condensation totale

- a_1 Boule de 125 cm³ pour l'addition d'aniline
- b_1 Thermomètre
- c_1 Tube à chlorure de calcium
- d_1 Dispositif régulateur de débit
- o_1 Calorifuge en amiante
- f_1 Résistance chauffante
- g_{1-2} Rôdage standard n°4
- h_1 Valve réglant le reflux
- k_1 emplement auxilliaire : hauteur 7cm
- l_1 Décanteur
- m_1 Robinet à 2 voies perpendiculaires
- n_1 Tube de retour de l'aniline décantée à la colonne
- δ_1 Supports

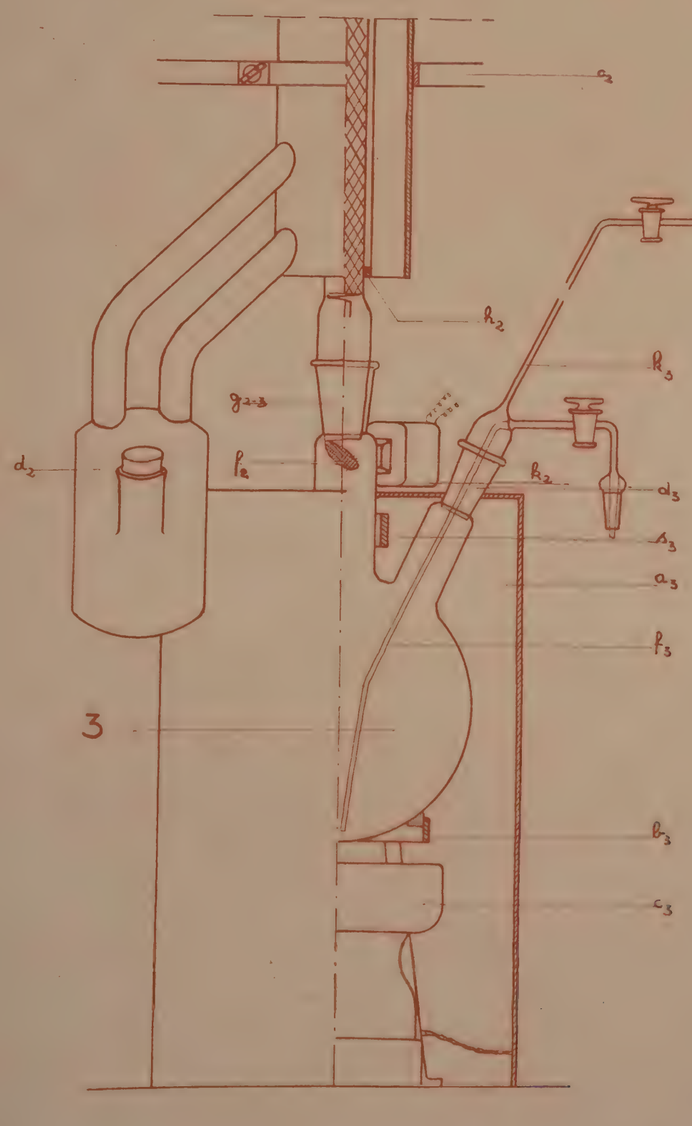
2 Colonne ∅int = 18mm hauteur 1m.

- a_2 Empilement : hauteur = 1m.
- b_2 Jaquette en cuivre - ∅ 8 cm. ext. - 4 cm int.
- c_2 Colliers - supports de la jaquette
- d_2 Bouilleur de la jaquette . capacité : 200 ml.
- e_2 Réfrigérant
- f_2 Soupape d'engorgement - Toile acier 70x70
- g_{2-3} Rôdage standard n°4
- h_2 Anneaux d'amiante
- k_2 Electro-aimant de commande de f_2
- δ_2 Support

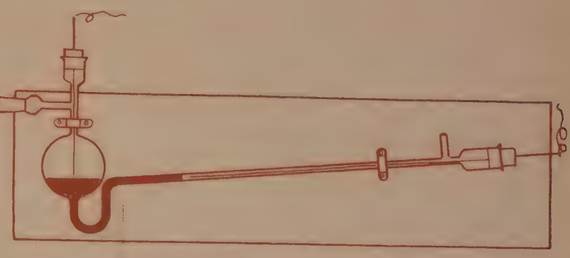
3 Ballon d'ébullition - capacité = 1 litre

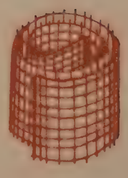
- a_3 Protège-ballon ∅ 20cm. hauteur = 34 cm
- b_3 Trépied garni d'amiante
- c_3 Réchaud électrique - Pmax = 550 watts
- d_3 Rôdage standard N°2
- e_3 Manostat de contrôle du chauffage - Pente 10%
- f_3 Siphon ∅ int = 2 mm.
- g_{2-3} Rôdage standard n°4
- h_3 Tube de liaison du ballon au manostat
- δ_3 Support

Echelle $\frac{1}{3}$



Nota : L'ensemble est monté sur une charpente métallique non représentée ici.





FORME D'UN ÉLÉMENT DE L'EMPILEMENT

Echelle 8

APPAREIL "A"

UTILISÉ POUR LA DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

attendre d'après les données de Dixon.

Tête de colonne .

Elle est dérivée de celle décrite par Diehl et Hart (224) . Dans le modèle initial , le reflux était déterminé par le rapport des temps d'ouverture totale et de fermeture de la valve de soutirage des distillats . Un dispositif électro-magnétique commandé par un "timer" assurait le soulèvement de la valve . Nous avons remplacé ce dispositif par une bague de caoutchouc maintenant la valve à un écartement réglable de son siège.

Afin de pouvoir retourner la couche d'aniline des distillats à la colonne, nous avons ajouté un petit décanteur de 5 cm^3 relié au bas de la tête de colonne par un tube siphon de 2 mm. de diamètre intérieur . L'intercalation d'un robinet à 2 voies perpendiculaires sur le tube de retour permet de régler la vitesse de décantation , ou de recueillir la totalité du distillat hétérogène en bas du décanteur.

De plus, nous avons adapté sur la tête de colonne un réservoir gradué muni d'un système à écoulement constant réglable, ceci en vue d'essais de distillation avec une concentration en solvant supérieure à la composition azéotropique .

Calorifugation de l'appareil.

Le maintien de conditions à peu près adiabatiques est essentiel pour assurer une bonne opération à l'aide d'une colonne à empilement . Bien que l'efficacité puisse être augmentée par l'emploi de conditions non adiabatiques, il en résulte généralement de trop grosses difficultés pour une marche convenable de la colonne.

Du fait que la température de distillation varie peu pendant une distillation azéotropique , le maintien d'une température constante autour de la colonne pendant toute une opération donne des résultats satisfaisants . Ceci peut être obtenu , sans nécessité d'aucun réglage, par ébullition à reflux d'un liquide convenable.

Nous avons donc placé la colonne à l'intérieur d'une jaquette annulaire de cuivre munie d'un bouilleur de 300 cm^3 et d'un réfrigérant vertical . Pour des raisons de solidité , le bouilleur est réuni à la jaquette par deux tubes de cuivre , au lieu d'un seul.

Dixon (225) a obtenu de bons résultats avec des jaquettes à circulation d'huile chauffée électriquement à une température supérieure de 10° à la température d'ébullition du mélange à distiller.

Dans notre cas, des conditions identiques seront obtenues par utilisation de décaline commerciale dans le bouilleur.

La tête de colonne est entourée d'amiante et munie d'un chauffage externe électrique réglage par rhéostat.

Chauffage du ballon d'ébullition .

Un réchaud électrique d'une puissance maximum de 550 watts est utilisé ; il faut compter la perte d'environ 80 % des calories fournies par le réchaud.

Le ballon est entouré d'un bain d'air, constitué de demi cylindres articulés en tôle.

Contrôle de la vitesse d'ébullition

La perte de charge de la colonne est essentiellement fonction de la vitesse d'ébullition . Un manostat incliné à mercure relié au ballon , mesure cette perte de charge et permet de la maintenir à une valeur maximum au moyen d'un relai agissant sur le réchaud.

La puissance de ce dernier est réglée en léger excédent sur la puissance nécessaire , au moyen de rhéostats.

Valve d'engorgement.

Nickels (226) a indiqué le premier , qu'un engorgément préliminaire augmente l'efficacité de certains empilements . Cette opération est usuellement pratiquée par augmentation de la vitesse d'ébullition.

Pour les petits éléments de toile métallique , l'efficacité maximum est obtenue lorsqu'un film de liquide est formé sur la totalité de leur surface.

Dixon a insisté sur le fait qu'une telle condition ne peut être remplie qu'en engorgeant totalement la colonne à la même vitesse d'ébullition que celle utilisée dans le fractionnement, au moyen d'un dispositif empêchant le liquide de reflux de retomber dans le ballon . L'ouverture du dispositif permet ensuite au

liquide de retourner au ballon.

Dans l'appreil "A" , une soupape de toile d'acier commandée par un électro-aimant latéral , permet d'obtenir ce résultat . Cette soupape est suspendue à l'extrêmité du rôdage inférieur de la colonne.

Support des diverses parties.

La jaquette de cuivre est fixée au moyen de deux colliers à l'intérieur d'une charpente métallique constituée de trois fers ronds brasés à 120° sur plusieurs cercles .

Toutes les pièces de verre sont également supportées par cette charpente au moyen de pinces ordinaires.

Le ballon d'ébullition repose sur un trépied , par l'intermédiaire d'un anneau épais en amiante .

APPAREIL "A_I"

Cet appareil a été utilisé avant que nous ayions celui décrit précédemment . Nous en parlerons sommairement , car il ne présente aucun caractère spécial.

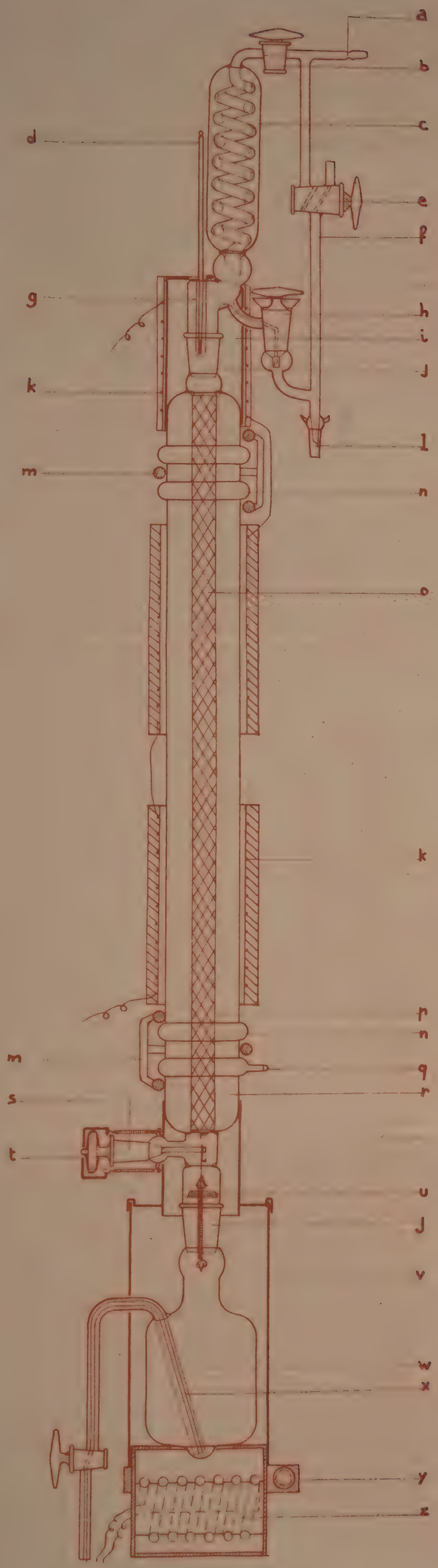
C'est un appareil chauffé au gaz , comportant un ballon de 1 litre surmonté d'une colonne de 22 mm. de diamètre et de 90 cm. de hauteur utile . Sa tête de colonne est celle décrite dans l'appareil "A".

L'empilement est constitué de bas en haut, par 40 cm. de perles de verre de 4mm., et de 50 cm. de perles de 2,5 mm. de diamètre.

La colonne proprement dite est calorifugée par une épaisseur de laine de verre de 7 cm., entourée d'amiante . Une résistance électrique placée dans le calorifuge , permet de chauffer la colonne au démarrage.

APPAREIL "B"

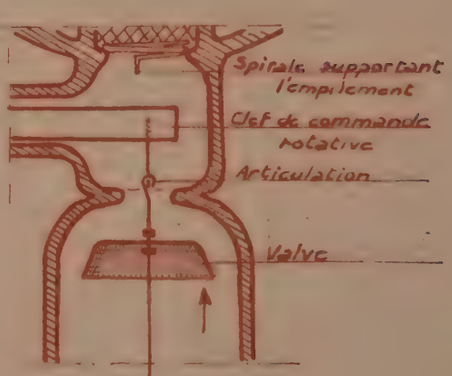
Cet appareil est représenté page 49 .



a	Communication à l'atmosphère ou au vide.
b	Robinet droit
c	Réfrigérant.
d	Thermomètre
e	Robinet à 2 voies parallèles
f	Tube ø int 4 . ext 10.
g	Gaine thermométrique
h	Robinet special à cuvette
J	Rôdage standard n° 3
i	Calorifuge en amiante
k	Résistance
l	Rôdage standard n°1
m	Pinces de support de la colonne
n	Renflements annulaires de la jaquette
o	Empilement . anneaux toile 100x100 . ø1,5mm . h=1,5mm
p	Colonne ø int : 14mm longueur : 500mm.
q	Orifice d'évacuation de la jaquette
r	Jaquette ø 47mm. Pression int. ≈ 10^{-3} à 10^{-4} mm.
s	Rôdage standard n° 1
t	Clef de commande de la valve d'engorgement
u	Valve d'engorgement (toile métallique 70x70)
v	Protège - ballon
w	Ballon Capacité : 0l200
x	Tube - siphon ø int : 8mm (verre épais)
y	Collier - support du réchaud
z	Réchaud électrique - (Pmax : 400 w)

Echelle $\frac{1}{3}$

VALVE D'ENGORGEMENT



APPAREIL "B"

Colonne

C'est un tube de I4 mm. de diamètre et de 50 cm. de hauteur utile , entouré d'une enveloppe en verre avec le vide à l'intérieur . Cette enveloppe porte à chaque extrêmité deux renflements annulaires destinés à absorber les différences de dilatations entre le tube intérieur et l'enveloppe.

Les pertes calorifiques se produisant à travers l'enveloppe sont compensées par un chauffage électrique extérieur.

L'empilement est identique à celui utilisé dans l'appareil "A", à la dimension près des petits anneaux. Ceux-ci sont en toile inox de maille I00 x I00 et ont une hauteur et un diamètre de 2 mm.

Le dispositif d'engorgement est reproduit en détail page 49 . Une manivelle montée sur un rôdage latéral permet la manoeuvre de la soupape de toile métallique . Ce système a, sur le dispositif électro-magnétique de l'appareil "A" , l'avantage de permettre le retour lent du liquide dans le ballon après l'engorgement.

Ballon d'ébullition

Ce ballon de forme cylindrique , a un volume de 250 cm^3. Un siphon de 2mm. de diamètre intérieur et fermé à son extrêmité libre par un robinet , plonge à l'intérieur d'un petit renflement soufflé dans le fond du ballon.

Le ballon peut être totalement vidangé sans être démonté . Le chauffage est assuré par un réchaud électrique de puissance maximum égale à 400 watts.

Tête de colonne.

Elle est du même type que celle des appareils "A" et "A_I" , mais le réglage de la vitesse de distillation se fait au moyen d'un robinet vertical . De plus, elle ne comporte aucun système de décantation , et permet le travail sous pression réduite.

EFFICACITE DES APPAREILS

En distillation discontinue, la mesure de l'efficacité des colonnes à reflux partiel est un problème délicat.

Aussi , la majorité des colonnes citées dans la littérature ont-elles été essayées à reflux total.

Cette mesure est effectuée par ébullition à reflux dans l'appareil à essayer , d'un mélange dont on connait le diagramme d'équilibre liquide - vapeur .

La composition du liquide du ballon et celle des vapeurs condensées au sommet permet de calculer le nombre de plateaux théoriques mis en jeu dans l'appareil.

Mélange utilisé .

Parmi les divers systémes proposés dans la littérature : benzène-toluène (227) n heptane-toluène (228) heptane-méthylcyclohexane (228) , méthylcyclohexane-toluène (229), benzène-tétrachlorure de carbone (230), et autres, le système heptane-méthylcyclohexane est d'un usage très pratique.

Il permet en effet de mesurer l'efficacité de colonnes de 10 à 90 plateaux théoriques ; l'analyse des mélanges se fait au moyen des indices de réfraction , et le nombre de plateaux peut être calculé par l'équation de Fenske , car la volatilité relative est à peu près constante dans la gamme des concentrations.

Nous avons utilisé des mélanges à 20 % d'heptane et 80 % de méthylcyclohexane .

Ces hydrocarbures présentaient les indices suivants :

	n_D^{20} obs.	n_D^{20} litt. (228)
n heptane :	1,3878 - 9	1,3878
méthylcyclohexane :	1,4231 - 2	1,4232

Leur préparation est décrite au chapitre VI .

Mode opératoire .

Le mélange étant placé dans l'appareil , celui-ci est mis en marche . Après établissement des conditions de fonctionnement, nous avons effectué simultanément deux prises de 1 cm^3 , l'une dans le liquide du ballon et l'autre en tête de colonne , après 1/4 d'heure , 1 heure , 2 heures etc... de reflux total.

Deux séries d'essais ont été faites (avec et sans engorgement préalable) pour chacun des appareils "A" et "B". L'efficacité après engorgement a été mesurée à 2 vitesse d'ébullition pour l'appareil "A".

Les prises dans le ballon ont été réalisées au moyen des tubes-siphon de chaque appareil, et les prises en tête de colonne par distillation à faible vitesse, afin d'avoir autant que possible équivalence avec le reflux total.

La mesure des indices de réfraction permet de déduire les fractions molaires X_D et X_B de l'heptane dans le distillat et la prise du ballon, d'après les données de Bromiley et Quiggle (228).

Ces fractions molaires sont alors portées dans l'équation de Fenske :

$$n + 1 = \frac{1}{\log a} \log \frac{X_D (1 - X_B)}{X_B (1 - X_D)}$$

où : a = 1,07 pour le système envisagé
n = efficacité de la colonne proprement dite

Résultats :

Appareil "A_I" : Efficacité globale de 12 plateaux après une heure de reflux total ; cette valeur n'augmente pas par la suite.

Appareils "A" et "B" : L'efficacité est portée graphiquement en fonction du temps de reflux total pour chaque série d'essais, page 53.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

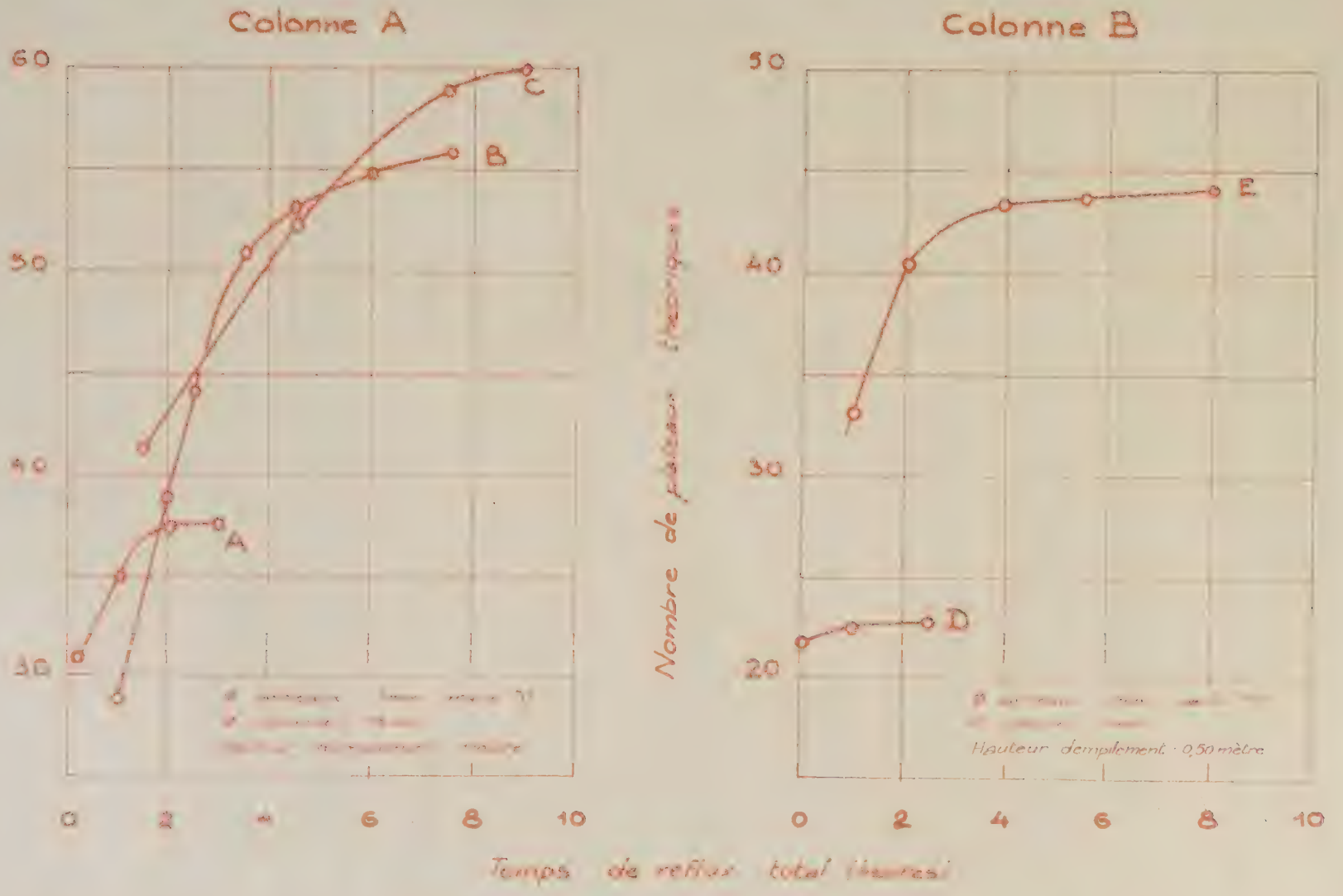
1°/ L'efficacité est considérablement augmentée par engorgement préalable. Elle double pour l'appareil "B".

2°/ Une vitesse d'ébullition faible conduit à une efficacité supérieure à celle correspondant à une vitesse d'ébullition plus élevée, mais l'allure à laquelle la colonne s'achemine vers l'équilibre est plus faible.

3°/ L'équilibre est plus rapidement atteint dans le cas de non engorgement préalable.

4°/ La hauteur équivalant à un plateau théorique est de

EFFICACITÉ DES COLONNES UTILISÉES



l'ordre de I,8 cm. pour la colonne "A", et de I,I cm. pour la colonne "B" , à leur efficacité maximum .

Ces valeurs sont en accord avec celles signalées par Dixon.

Efficacité des appareils lors des distillations.

Du fait que nous ne pouvions effectuer les distillations en marche continue de jour et de nuit , il nous a fallu faire la part des temps de reflux total et des efficacités qui en découlent.

Il s'ensuit, qu'après un engorgement préalable , les appareils "A" et "B" n'ont jamais été utilisés avec leur efficacité maximum . De plus , l'emploi d'une faible vitesse d'ébullition a dû être rejeté.

Pour la colonne "A" , les temps de reflux total suivants ont été observés , avec engorgement préalable (E) et sans engorgement (S) :

E	4 heures	Efficacité correspondante	= 51 Pl.Th.
S	2 heures	" "	= 37 Pl.Th.

Et pour la colonne "B" :

E	3 heures 1/2	" "	= 43 Pl.Th.
S	1 heure	" "	= 22 Pl.Th.

Il n'est pas prouvé que les mêmes efficacités soient rencontrées dans les distillations pratiques , par suite de l'influence des caractéristiques physiques des liquides distillés.

Par le fait , les valeurs reportées ici ne donnent qu'une idée approximative de l'efficacité des colonnes lors de leur utilisation .

III - ETUDE DE QUELQUES AZEOTROPES DE L'ANILINE ET DES HYDROCARBURES

Cette étude vise uniquement la détermination des points d'ébullition et compositions de quelques azéotropes formés entre l'aniline et des hydrocarbures de diverses classes.

Malheureusement, du fait des difficultés de préparation d'hydrocarbures suffisamment purs, nous avons dû nous limiter à un petit nombre de déterminations.

Mode opératoire.

Nous avons fractionné, à l'aide de la colonne "B" (43 Pl.Th.) des mélanges de volumes égaux d'aniline et d'hydrocarbures.

Le volume total de ces mélanges a été fonction de la quantité d'hydrocarbure disponible, mais dans tous les cas supérieur à 70 cm^3.

Les premiers cm^3 distillés ont été écartés, comme pouvant contenir des traces d'eau ; après quoi des échantillons de 20 cm^3 environ ont été distillés, en prenant soin qu'il ne se produise pas de décantation dans le tube de soutirage du distillat. Ceci peut être obtenu en réchauffant ce tube électriquement. Une vitesse de distillation de 8cm^3 à l'heure a été maintenue.

Méthode d'analyse.

L'échantillon d'azéotrope pesé à 1 cg. près, est versé dans une burette graduée, où il est traité par l'acide chlorhydrique pur. La couche d'hydrocarbure supérieure est lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau. Connaissant la densité de l'hydrocarbure, son volume, lu dans la burette, permet d'en déduire le poids.

Le poids d'aniline est obtenu par différence.

La fraction molaire d'aniline est calculée d'après les poids et poids moléculaires de l'aniline et de l'hydrocarbure.

Sauf dans le cas de la tétraline qui est totalement

soluble dans l'aniline , l'échantillon doit être homogénéisé par chauffage avant son transfert dans la burette . Son poids est obtenu par différence , en pesant le récipient initial plein et après passage de l'échantillon dans la burette.

En lisant le volume d'hydrocarbure à 0,05 cm^3 près , il en découle théoriquement , avec les quantités d'échantillons que nous avons utilisées , une précision voisine de 0,5 % sur la fraction molaire de l'aniline.

Produits utilisés.

L'aniline a été distillée au préalable dans l'appareil "A" et conservée à l'obscurité.

La préparation des hydrocarbures et leurs constantes sont décrites au chapitre VI.

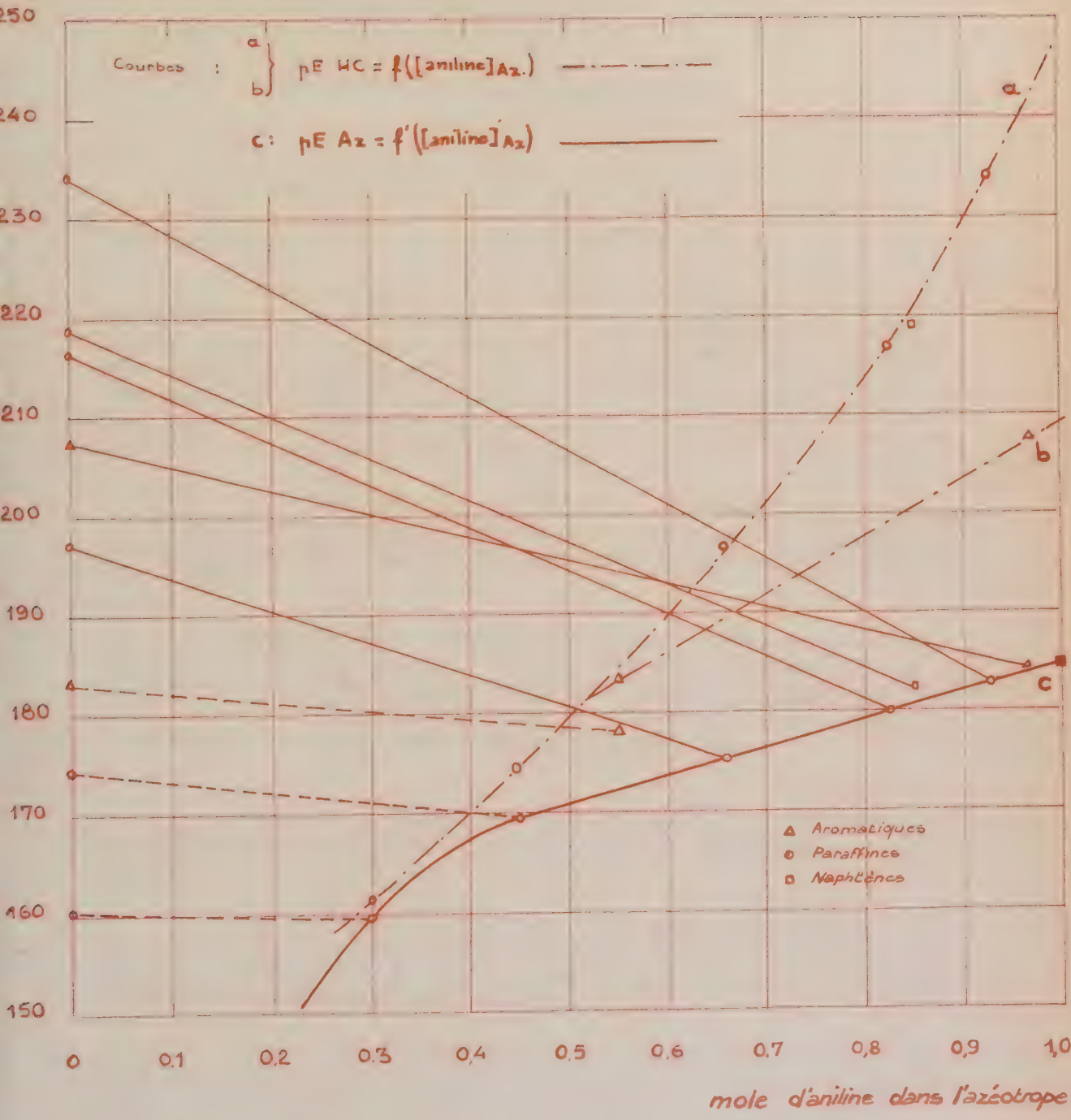
Signalons que les paraffines normales ci-dessous sont tout à fait comparables au point de vue pureté; elles ont été retirées d'un pétrole au moyen de l'urée.

Résultats

	Hydrocarbures	Azéotropes	
	E_{760} (cor)	E_{760} (cor)	mole aniline
n - undécane	I97	I75,0 - ,5	0,672
n - dodécane	2I6,5	I80,0	0,825
n - tridécane	234	I83,0 - ,5	0,927
tétraline	207,5	I84	0,967
méthyl I amyl 2 cyclohexane (cis)	2I8,5	I8I,5 - 2,0	0,855

La méthode de corrélation de Mair et Rossini (44) est utilisée pour relier graphiquement ces résultats (page 57).

I - Les points d'ébullition des azéotropes sont portés en fonction de leur fraction molaire d'aniline . La courbe C joint les points représentatifs des paraffines normales .



AZÉOTROPES DE L'ANILINE ET DES HYDROCARBURES

Les lignes de conjugaison sont tracées entre les points représentatifs des hydrocarbures purs et ceux de leur azéotrope.

3 données de Lecat , relatives aux:

n - décane (E = 174°)
2 - 7 diméthyloctane (E = 160°)
butylbenzène (E = 183°)

sont également portées sur notre graphique .

Nous voyons que les lignes de conjugaison des aromatiques sont beaucoup moins inclinées que celles des paraffines . Ainsi , la tétraline (E = 207,5°) donne un azéotrope bouillant plus haut que celui du tridécane (E = 234°). Un phénomène similaire est constaté pour le butylbenzène (donnée de Lecat) et une paraffine bouillant vers 205° dont on tracerait la ligne de conjugaison par rapport à celle des autres paraffines .

Ceci suggère la possibilité de séparation des aromatiques dans des fractions relativement larges . Rappelons d'ailleurs qu'un brevet utilise l'aniline pour séparer les aromatiques d'une fraction 160 - 175°.

Dans le même ordre d'idées , nous voyons que la seule cycloparaffine étudiée , le méthyl I amyl 2 cyclohexane , donne un azéotrope de même point d'ébullition que celui d'une paraffine bouillant à 3 - 4° plus haut. D'où la nécessité de fractions étroites pour séparer les naphtènes et paraffines .

2 - Nous avons porté les points d'ébullition des hydrocarbures purs en fonction de la fraction molaire d'aniline de leur azéotrope.

La courbe A , reliant les points des paraffines, coupe l'abcisse I,0 à une température d'environ 248° . Cette température doit logiquement être la limite supérieure du domaine azéotropique de l'aniline vis à vis des paraffines .

Toute extrapolation de la courbe dans l'autre sens est impossible par suite du nombre insuffisant de données . Il apparait néanmoins que d'après les points représentatifs des données de Lecat , la limite inférieure de température doit être assez basse.

Nous avons tracé la droite B , reliant les points représentatifs de la tétraline et du butylbenzène . Par extrapolation , elle coupe les abcisses 0 et I,0 à des températures

respectives de I52 et 209° . Il est vraisemblable que les points représentatifs des aromatiques varient d'une façon similaire à ceux des paraffines (courbes A) . Par suite la limite inférieure doit être supérieure à I52° . Il est d'ailleurs signalé que le cumène (E = I52,8°) ne donne pas d'azéotrope avec l'aniline (172).

Quelle que soit l'imperfection de nos mesures , il apparait que le domaine azéotropique de l'aniline est beaucoup plus réduit avec les aromatiques que vis à vis des paraffines.

De façon générale , nos résultats sont similaires à ceux observés avec l'éthanol (44) , l'acétonitrile (177) et les composés soufrés (185).

IV - SEPARATION DE MELANGES SYNTHETIQUES

Ici encore , les difficultés de préparation d'hydrocarbures assez purs nous ont obligé à limiter le nombre de nos essais.

La séparation de 2 systèmes a été étudiée :

Hydrocarbures	E_{760} (cor)	n_D^{20} obs
(n - dodécane	2I6,5	1,4216
(méthyl I amyl 2 cyclohexanes (cis + trans)	2I6 - 2I8,5	1,4489
(éthyl 3 décane	208,7 - 209	1,4246
(tétraline	207,3	1,5419

La préparation de ces divers hydrocarbures est décrite au chapitre VI .

Signalons qu'ils ont été purifiés au préalable par distillation azéotropique avec l'aniline , notamment pour éliminer les produits de saturation différente qu'ils pouvaient contenir.

A - SYSTEME METHYLAMYLCYCLOHEXANE - n DODECANE .

Ce système semble représenter un des cas de séparation les plus difficiles entre naphtènes et paraffines.

En effet , la molécule de cycloparaffine possède une chaîne latérale droite assez longue par rapport au reste de la molécule , qui tend à donner à cette dernière un certain caractère paraffinique .

Ce fait doit tendre à diminuer la sélectivité de l'aniline à l'égard du naphtène.

De plus , celui-ci est un mélange d'isomères bayeriens .

D'après le point d'ébullition de ce mélange , il semble que l'isomère "trans" qui est le plus volatil , ait un point d'ébullition inférieur à celui du dodécane . La quantité d'hydrocarbure disponible ne nous a pas permis de tenter la séparation des isomères en vue de les utiliser ici , à la place de leur mélange.

Opération .

Nous avons fractionné , à l'aide de l'appareil "A" , et dans différentes conditions des mélanges :

(n-dodécane	:	65 cm^3
(méthylamylcyclohexane	:	35 cm^3
(aniline	:	250 cm^3

en recueillant des fractions d'hydrocarbures de 5 cm^3 ; l'aniline étant retournée en tête de colonne au fur et à mesure de sa séparation des distillats .

Les distillats ont été débarrassés des traces d'aniline par lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau.

Essai 1 .

La distillation a été conduite sans engorgement préalable de la colonne (efficacité $\neq$ 38 Pl.Th.) et à une vitesse de distillation de 10 cm^3 à l'heure.

Essai 2 .

Afin de voir l'effet produit par une augmentation de la concentration en solvant dans la colonne , nous avons conduit cet essai de la même façon que le précédent , mais avec addition d'aniline en tête de colonne , à la vitesse de 20 cm^3 à l'heure.

Cette addition a été commencée , après chaque mise en marche de l'appareil , 1 heure avant le début de la distillation.

Essai 3 .

Conduit comme l'essai 1, mais après engorgement de la colonne (efficacité $\neq$ 52 Pl. Th.).

Tous ces essais ont été faits en marche continue de

jour , mais non de nuit.

Chacun a nécessité 10 heures de distillation proprement dite , soit un total d'environ 20 heures de manipulation . C'est dire que chacun a demandé une reprise au milieu de la distillation.

Pour chaque essai, lorsque le distillat ne se sépare plus en 2 phases , un volume d'aniline de 15 cm^3 est recueilli et traité par l'acide chlorhydrique . L'hydrocarbure libéré est joint à la dernière fraction.

L'aniline est ensuite récupérée par distillation.

Analyse des distillats

Pour tous les essais , les fractions de queue ont montré un indice de réfraction supérieur à celui du méthyl - amylcyclohexane utilisé . L'indice de la dernière fraction atteint les valeurs de :

$$n_D^{20} = 1,4503 \ , \ 1,4508 \ , \ 1,4507$$

respectivement pour les essais 1, 2 et 3

Ceci montre qu'il se produit une séparation non négligeable entre les isomères "cis" et "trans" du méthyl-amylcyclohexane.

Il s'ensuit que les indices de réfraction ne permettent pas à eux seuls de déduire les compositions des distillats.

Mais des mesures de réfraction spécifique permettent de résoudre le problème , puisque les 2 isomères cyclaniques présentent théoriquement la même réfraction spécifique .

Les indices de réfraction et les densités ont été mesurés à 20° , et les réfractions spécifiques calculées d'après la formule de Lorenz-Lorentz.

$$R_S = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

pour les fractions de numéro impair.

L'interpolation entre les réfractions des naphtènes (0,3293)

et du dodécane (0,3389) donne les pourcentages des constituants pour ces fractions .

Les pourcentages dans les fractions de numéro pair ont été déterminés par interpolation entre les compositions des fractions impaires , au moyen des indices de réfraction seuls.

Pour le 3ème essai , les réfractions spécifiques ont servi pour toutes les fractions.

Résultats .

Ils sont schématisés page 64 . Toutes les compositions sont en volumes .

Nous donnons ci-dessous , pour chaque essai :

I°- le volume (V_1) des fractions à 90 % de dodécane ou plus .

2°- le volume (V_2) des fractions entre celles à 90 % de dodécane et à 90 % des naphtènes

3°- le volume (V_3) des fractions à 90 % de naphtènes ou plus .

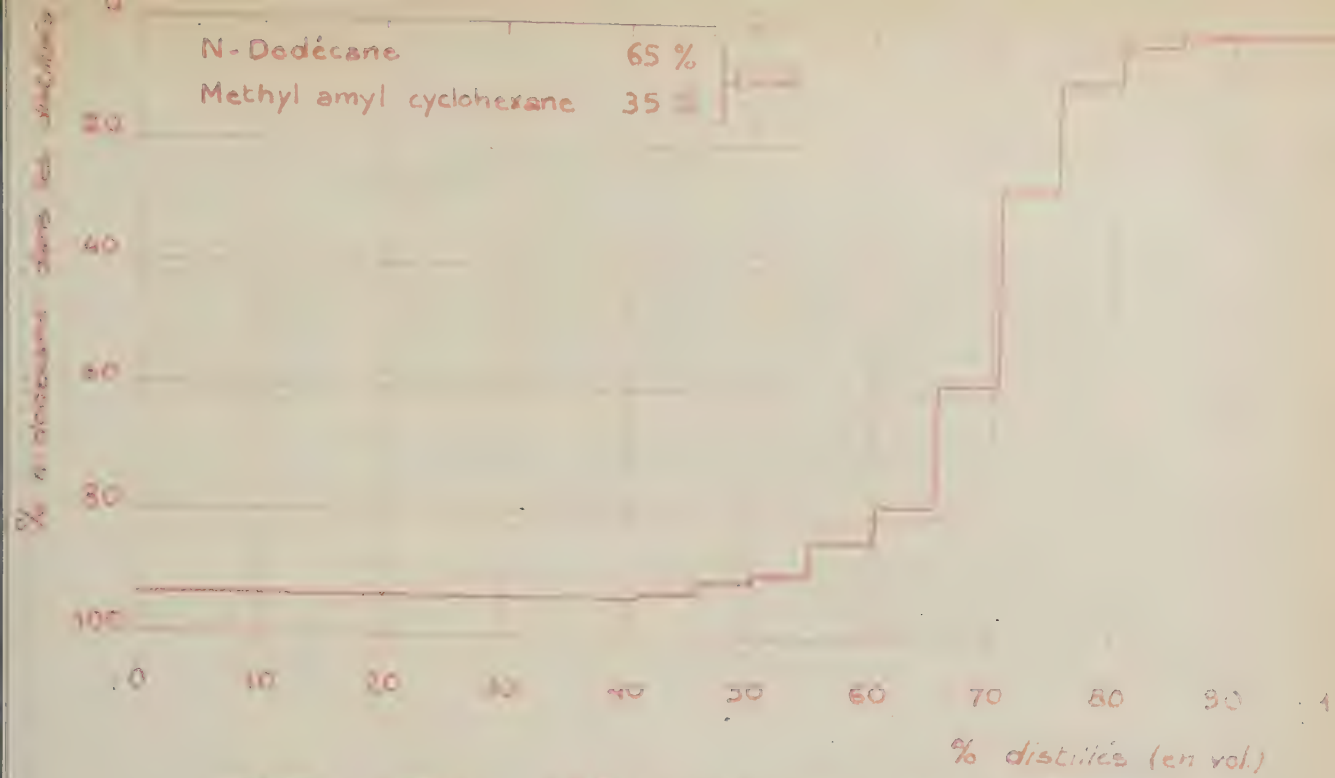
4°- le pourcentage (% N) en naphtènes dans la dernière fraction.

Essais	V_1	V_2	V_3	D %	N %
1	41	40	18	92,5	# I00
2	55	22	22	94	# I00
3	61	15	23	95,5	# I00

Signalons que la température de distillation ne donne pas grande indication de l'état du fractionnement, pour les raisons suivantes :

- La quasi totalité (95 %) de la charge d'hydrocarbures distille dans un intervalle de I°5 environ .

- Il est impossible d'éliminer totalement de petites traces d'eau en dessous du réfrigérant de la tête de colonne , ce qui suffit pour provoquer des sauts de température de 0,5 degré .



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DU MÉLANGE
N-DODÉCANE — MÉTHYL AMYL CYCLOHEXANE
AVEC REFLUX ADDITIONNEL D' ANILINE

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DU MÉLANGE
N-DODÉCANE — MÉTHYL AMYL CYCLOHEXANE

Comparaison des essais.

La forme des 3 courbes de distillation parait indiquer qu'il est plus facile d'arriver aux naphtènes à peu près purs qu'au dodécane . En réalité , les graphiques ne tiennent pas compte du fait que le naphtène distillant en queue est beaucoup plus facilement séparable du dodécane que son isomère.

L'efficacité du fractionnement augmente de l'essai 1 à l'essai 3 ; l'essai 2 donnant des résultats plus proches de ceux de l'essai 3 que de l'essai 1.

Or l'efficacité de la colonne doit être sensiblement identique pour les essais 1 et 2 .Il semble donc que l'addition d'aniline en tête de colonne ait provoqué pour l'essai 2, une augmentation de la volatilité relative paraffine - naphtène.

La vitesse d'addition utilisée (20 cm^3 heure) ne provoque qu'une faible augmentation de la concentration en aniline du liquide de reflux (2 à 3 %); l'effet de la concentration en solvant parait donc prononcé . Malheureusement, une vitesse d'addition d'aniline , susceptible d'augmenter de façon sensible la concentration en solvant dans la colonne, est prohibée par l'accumulation de ce solvant dans le ballon d'ébullition.

B - SYSTEME ETHYL 3 DECANE - TETRALINE

Produits utilisés .

Leur préparation , ainsi que leur purification est décrite au chapitre VI.

Le mélange suivant a été fractionné:

	E_{760}(cor)	n_D^{20}obs.	vol. (cm^3)
(éthyl 3 décane	208,7 ~ 9,0	1,4246	65
(tétraline	207,5	1,5419	35
(aniline			250

Mode opératoire.

Le mélange ci-dessus a été distillé à l'aide de

l'appareil "A" (efficacité # 38 Pl.Th.), à la vitesse de 10 cm^3 à l'heure.

La taille des fractions recueillies a été fonction des progrès du fractionnement , suivis au fur et à mesure par la variation des indices de réfraction des distillats lavés à l'acide chlorhydrique dilué.

La tétraline donnant un azéotrope homogène à température ambiante, le retour de l'aniline à la colonne n'a pu être utilisé que dans la première partie de la distillation . D'ailleurs celle-ci a été arrêtée dès que l'indice de l'hydrocarbure distillé a atteint celui de la tétraline.

La composition des distillats lavés a été calculée par simple interpolation de leurs indices de réfraction entre ceux des constituants purs.

Résultats :

Ils sont schématisés page 67.

Nous voyons que la séparation est bien meilleure que pour le système précédemment étudié : elle est à peu près quantitative.

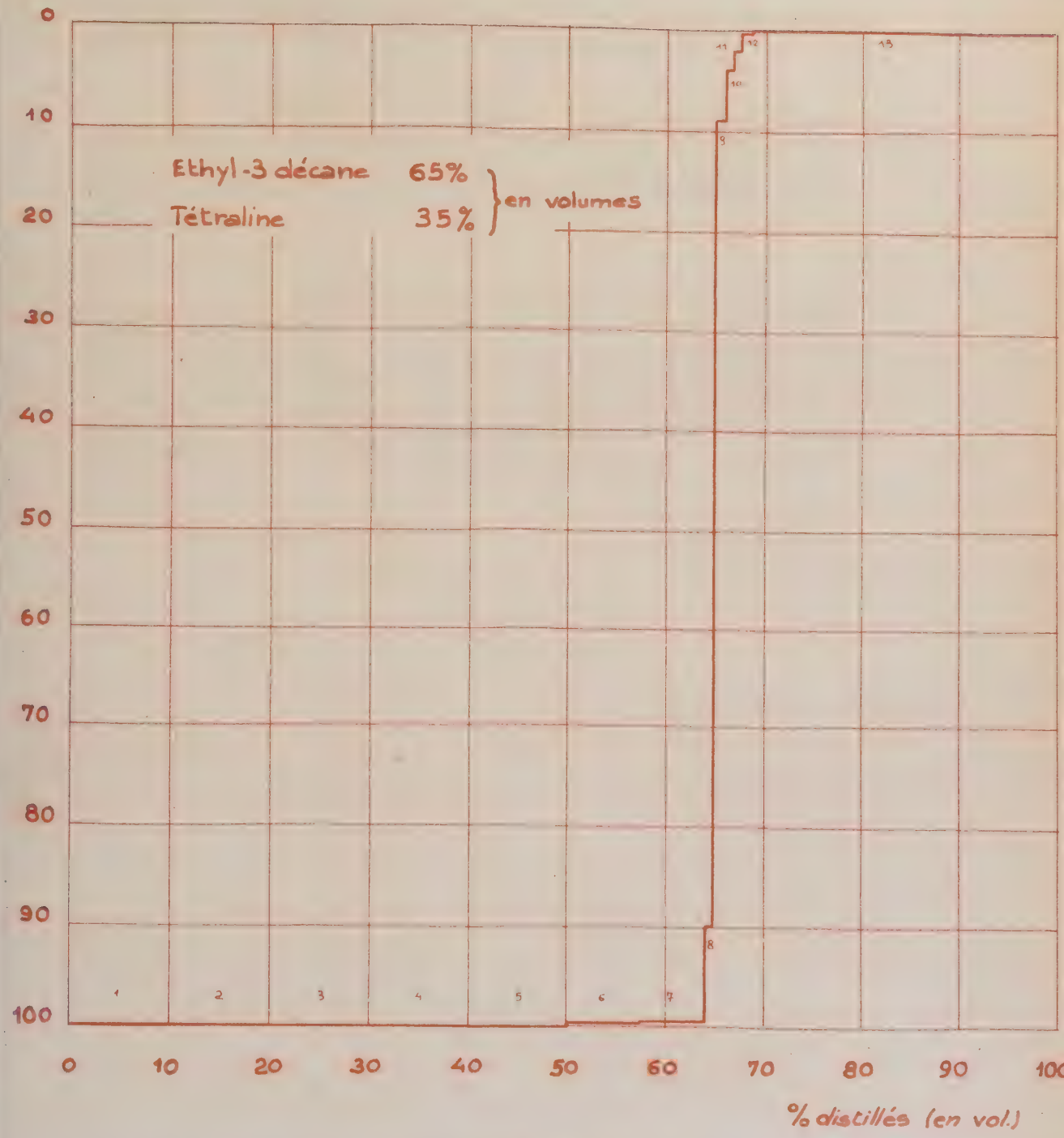
Sur 65 cm^3 d'éthyl-3 décane mis en jeu , 50 cm^3 ont été récupérés sans variation de la 4ème décimale de l'indice de réfraction , c'est à dire moins de 0,1 % de tétraline ; 14 autres cm^3 ont une teneur en tétraline inférieure à 0,7 % .

Les fractions intermédiaires sont réduites pratiquement au minium . Leur apparition lors de la distillation se signale par une diminution rapide du volume de l'hydrocarbure décanté par rapport à celui de l'aniline . De plus, la température monte très rapidement d'environ 4° , ce qui rend leur localisation très facile.

Il est d'ailleurs possible que le stage d'extraction liquide - liquide créé par la décantation du distillat ait une influence marquée dans la séparation du système envisagé.

C - CONCLUSIONS .

Les deux systèmes étudiés représentent sensiblement



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE D'UN MÉLANGE
ÉTHYL-3 DÉCANE – TÉTRALINE

les extrêmes des difficultés que l'on peut rencontrer dans la séparation de fractions étroites de pétrole.

En effet, la tétraline , de par son caractère à la fois aromatique et bicyclique , présente une différence de constitution très poussée avec l'éthyl - décane . Par suite la séparation de ces produits par distillation azéotropique est très facile.

Par contre , la séparation du méthylamylcyclohexane "trans" du dodécane est rendue difficile par suite du point d'ébullition du naphtène qui est probablement inférieur à celui du dodécane . La présence d'aniline renverse la volatilité relative de ces produits . Si la différence de points d'ébullition était suffisante , les deux hydrocarbures pourraient être totalement inséparables par distillation azéotropique .

V - SEPARATION DE FRACTIONS DE PETROLE

Nous avons divisé ce chapitre en 3 sections :

Section I: Préparation des fractions de pétrole.

Section 2: Distillation azéotropique de fractions privées d'aromatiques.

Section 3: Distillation azéotropique d'une fraction contenant des aromatiques.

Section 4: Considérations sur les séparations obtenues.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

SECTION I : PREPARATION DES FRACTIONS DE PETROLE

Le pétrole utilisé est une coupe 190- 230° d'un pétrole de Péchelbronn ($D_4^{20} = 0,798$)

Les naphtènes et les paraffines en sont les constituants majeurs:

(- Une analyse approximative par sulfonitration
(a indiqué une teneur en aromatiques d'environ 14,5 % en
(volumes.
(
(- L'indice d'iode du pétrole représente une teneur
(en oléfines d'à peu près 1 %.

A/ PREPARATION DE FRACTIONS PRIVEES D'AROMATIQUES .

Cette opération a été réalisée par combinaison de la distillation sous pression réduite et de la nitration ,

à partir d'une quantité de pétrole de 10 kgs.

Les distillations ont été faites avant que nous disposions des appareils décrits précédemment . Le manque d'efficacité des appareils utilisés nous a conduit à effectuer 3 fractionnements avant élimination des aromatiques , et 2 après.

Tous ont été conduits sous une pression de 30 mm. Hg, maintenue constante à l'aide d'un manostat à mercure (231).

Ier, 2ème et 3ème fractionnements .

Ils ont été effectués à l'aide d'une colonne de Dupont, et avec une vitesse de distillation de 1 goutte/seconde, en coupant des fractions de 10, 5 et 2° .

Lors des 2ème et 3ème fractionnements, chaque fraction du tour précédent a été distillée après enlèvement de dedans le ballon du résidu de la fraction précédente . Ce dernier a été replacé dans l'appareil lorsque la température de distillation de la fraction traitée est devenue égale à la sienne .

Les progrès de la séparation ont été suivis à l'aide des densités , mesurées à la balance de Collot.

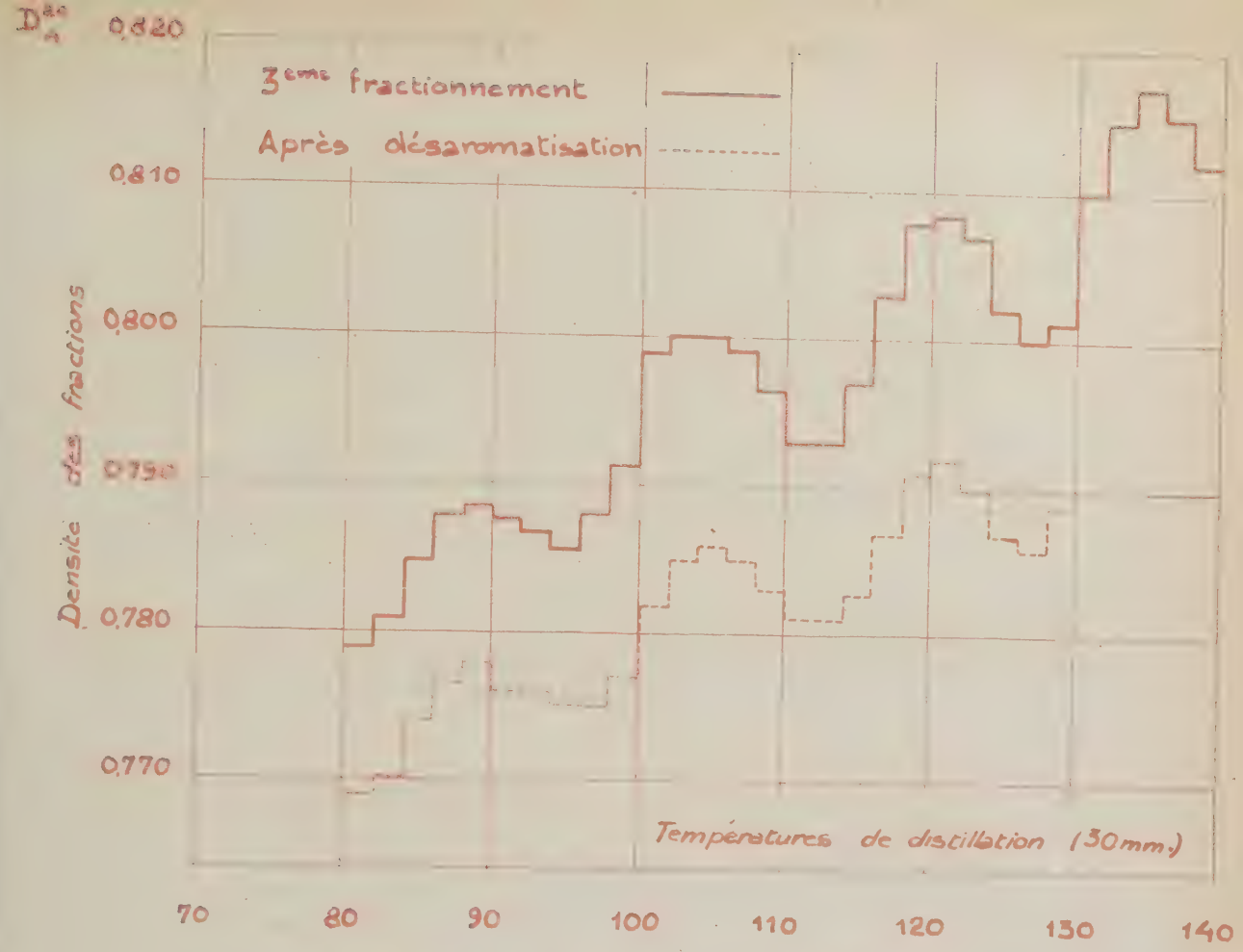
Après le 2ème fractionnement , tous les distillats bouillant en dessous de 80 et en dessus de 140° ont été éliminés. Ces distillats représentent 9,4 % du poids de départ.

Le 3ème fractionnement a donné les résultats représentés en haut de la page 71 . Il y a apparition de fractions de densité minimum pour les températures de distillation correspondant aux paraffines normales : undécane , dodécane et tridécane . Mais les densités de ces fractions sont bien supérieures à celles des paraffines en question.

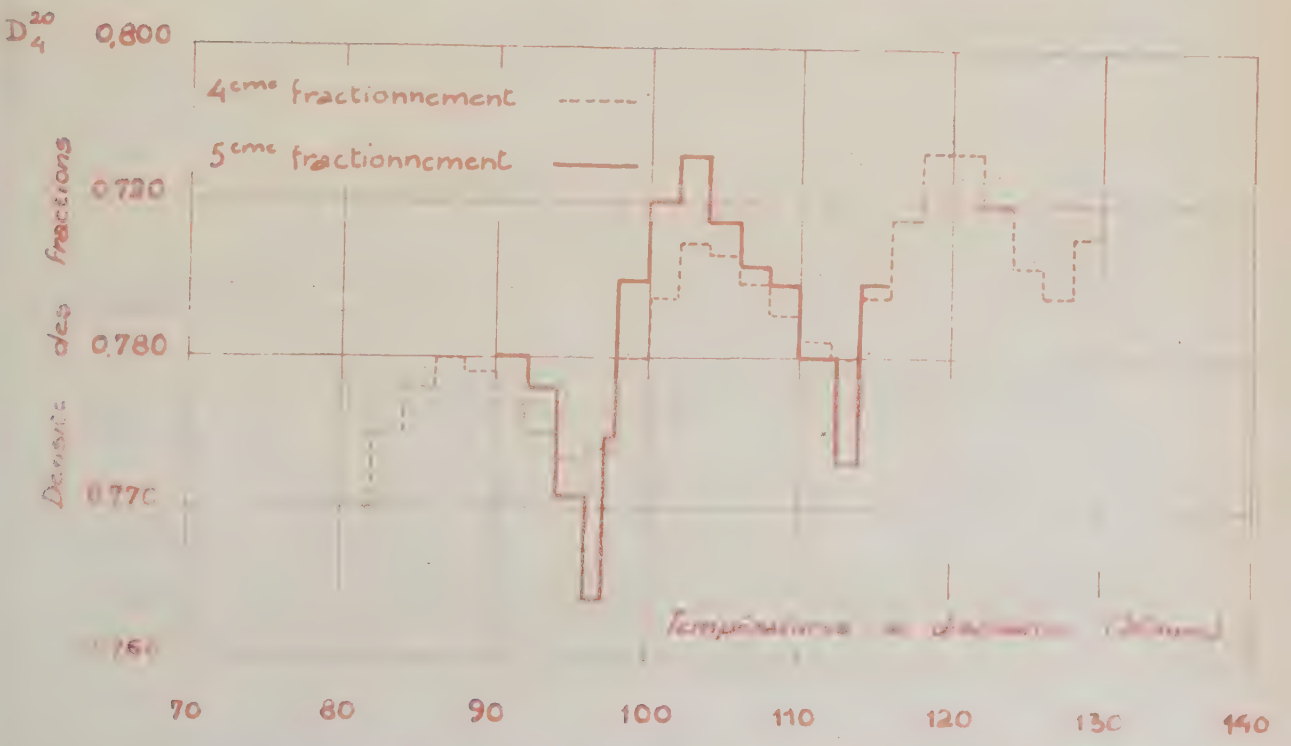
Elimination des aromatiques.

Nous nous sommes servis de la méthode de Carrière et Bonnet (232) .

On utilise un mélange sulfonitrique constitué en volumes d'une partie d'acide sulfurique à 66° BE et d'une partie d'acide nitrique à 41° BE.
Le pétrole est additionné peu à peu d'un volume égal de



DENSITÉS DES FRACTIONS



DENSITÉS DES FRACTIONS

mélange nitrant, en agitant et refroidissant . Puis l'ensemble est porté à 40° et maintenu à cette température pendant I heure sous agitation.
La masse est versée dans une ampoule à décanter où elle se sépare en trois couches , les dérivés nitrés formant la couche intermédiaire entre le pétrole et le mélange acide. Le pétrole restant est séparé par décantation et soumis à deux traitements ultérieurs identiques au précédent.

La nitration a été appliquée à toutes les fractions entre 80 et I30° . Des lavages à l'acide sulfurique concentré, puis à la soude diluée, nous ont permis d'éliminer les produits nitrés dissous dans le pétrole restant .

Les densités des fractions après nitration sont représentées page 7I . L'écart entre les densités des diverses fractions avant et après nitration montre que les aromatiques étaient à peu près répartis également dans tous les distillats.

4ème fractionnement.

L'appareil employé comportait une colonne Widmer , ayant une hélice en verre de 35 cm. de hauteur et I5 mm. de diamètre extérieur.

Les résultats de ce fractionnement sont représentés en bas de la page 7I.

Signalons qu'une petite quantité de la fraction 112 -114 a été utilisée pour les premiers essais de distillation azéotropique (voir chapitre I).

5ème fractionnement.

Une colonne de 1,10 mètre de haut et 28 mm. de diamètre, remplie d'anneaux d'aluminium de 5 mm. de diamètre et 3 mm. de hauteur a été utilisée, (eff. = I2 Pl. Th.)

Une tête de colonne à condensation totale des vapeurs nous a permis d'effectuer ce fractionnement avec un reflux de 25 à 30 : I.

Seules les fractions entre 90 et 116° y ont été soumises.
Au voisinage des paraffines normales , nous avons coupé des fractions de gamme d'ébullition inférieure à 0,5 degré, que nous avons jointes ensuite selon leur densité.
Les résultats sont schématisés page 7I .

On peut noter que même les fractions correspondant aux points d'ébullition des paraffines normales ont encore une densité supérieure d'environ 0,023 à la densité de celles-ci, ce qui indique une propertion d'au moins 25 % de naphtènes dans ces fractions . Les fractions de densité maximum en contiennent environ 50 %.

Il est évident que les mélanges de paraffines et naphtènes obtenus ont une gamme d'ébullition supérieure à celle dans laquelle ils ont été coupés , car l'efficacité globale des fractionnements est bien inférieure à celle requise pour une telle séparation.

Ceci constitue un empêchement probable à l'obtention de résultats complets lors des distillations azéotropiques.

B/ PREPARATION D'UNE FRACTION DE PETROLE CONTENANT LES AROMATIQUES.

En vue de classer grossièrement les hydrocarbures, une certaine quantité de pétrole a été distillée 2 fois sous pression normale , à l'aide d'une colonne Hempel , en recueillant les fractions suivantes (température corrigée):

187°, 187 - 197°, 197 - 207°, 207 - 216°, 216°

Les fractions 187 - 197° et 197 - 207° ont été soumises à 2 distillations successives sous pression de 25 mm.Hg, à l'aide de l'appareil "A" , où nous avions remplacé la tête de colonne par une autre permettant le travail sous pression réduite. L'appareil a été utilisé dans engorgement préalable et avec une vitesse de distillation de 10 cm^3 à l'heure . A chaque reprise de la distillation, un temps de reflux total de 3 heures a été observé.

Au premier tour de distillation , les points de coupure des distillats ont été : (sous pression de 25 mm.)

85°, 89°, 91°, 93°, 95°

Au second tour de distillation, nous avons traité successivement les fractions 89 - 91, 91 - 93 et 93 - 95, en vue de recueillir le distillat passant entre 91 - 93°.

La fraction obtenue à un point d'ébullition correspon-

dant à celui du undécane normal (E_{25} = 91,5°).

Remarque :

Le comportement de l'appareil "A" sous pression réduite est très satisfaisant , par suite de la très faible perte de charge provoquée par l'empilement.

Malgré l'utilisation d'un taux d'ébullition donnant une vitesse convenable des vapeurs, il est probable que l'efficacité de l'appareil est abaissée par son utilisation sous pression réduite.

Néanmoins, la fraction 91 - 93° a été beaucoup mieux coupée que les fractions privées d'aromatiques , dont nous avons parlé précédemment.

C/ EFFETS DE LA DISTILLATION SOUS PRESSION REDUITE SUR LA CLASSIFICATION DES HYDROCARBURES .

Mair , Glasgow et Rossini (44) ont signalé que l'utilisation de la distillation sous différentes pressions rend théoriquement possible la séparation des hydrocarbures de type différent.

Considérons divers hydrocarbures de même point d'ébullition , T, sous 760 mm.Hg, et une paraffine normale hypothétique de même point d'ébullition.

Sous pression de 100 mm. Hg, la paraffine normale a un point d'ébullition t . D'après les constantes de nombreux hydrocarbures purs , il apparait que les points d'ébullition des autres hydrocarbures sous 100 mm. seront compris dans les limites:

t et t - 2 pour les isoparaffines et alcoylbenzènes
t - 1,5 et t - 4 pour les alcoylcyclopentanes et alcoylcyclohexanes
t - 3 et t - 4 pour les naphtalènes.

Donc , lors d'une distillation sous pression de 100 mm. les hydrocarbures se trouvant dans une fraction coupée à t° , auront sous 760 mm. des points d'ébullition de :

T pour la paraffine normale
T à T + 2 pour les alcoylbenzènes et isoparaffines
T + 1,5 à T + 4 pour les cycloparaffines
T + 3 à T + 4 pour les naphtalènes.

Pour les paraffines et naphtènes , cet ordre des points d'ébullition correspond à celui des points d'ébullition de leurs azéotropes . Il s'ensuit que leur séparation ultérieure par distillation azéotropique sera facilitée.

Par contre , la séparation naphtènes - alcoylbenzènes tendra à être moins bonne . Mais cet effet est assez peu important, vu la relative facilité de séparation des aromatiques (44).

Nous avons coupé des fractions de 2° d'intervalle sous pression de 30 mm.Hg. Les données de Mair , applicables entre 760 et 100 mm.Hg, permettent de déterminer à peu près la correspondance entre les points d'ébullition des hydrocarbures de chaque série sous les pressions de 30 et 760 mm.Hg.

Prenons par exemple la fraction coupée entre 102 et 104° sous 30 mm.Hg.

- On peut calculer que , sous 760 mm.Hg, les paraffines et naphtènes de la fraction auront des gammes d'ébullition possibles d'environ 204 - 208°,5 et 206,5 - 211°,5 .

- 100 cm^3 de la fraction 102 - 104° (30 mm.Hg) ont été distillés au moyen de l'appareil "B" (44 Pl.Th.), sous pression normale , en recueillant des distillats bouillant dans un intervalle de 1° .

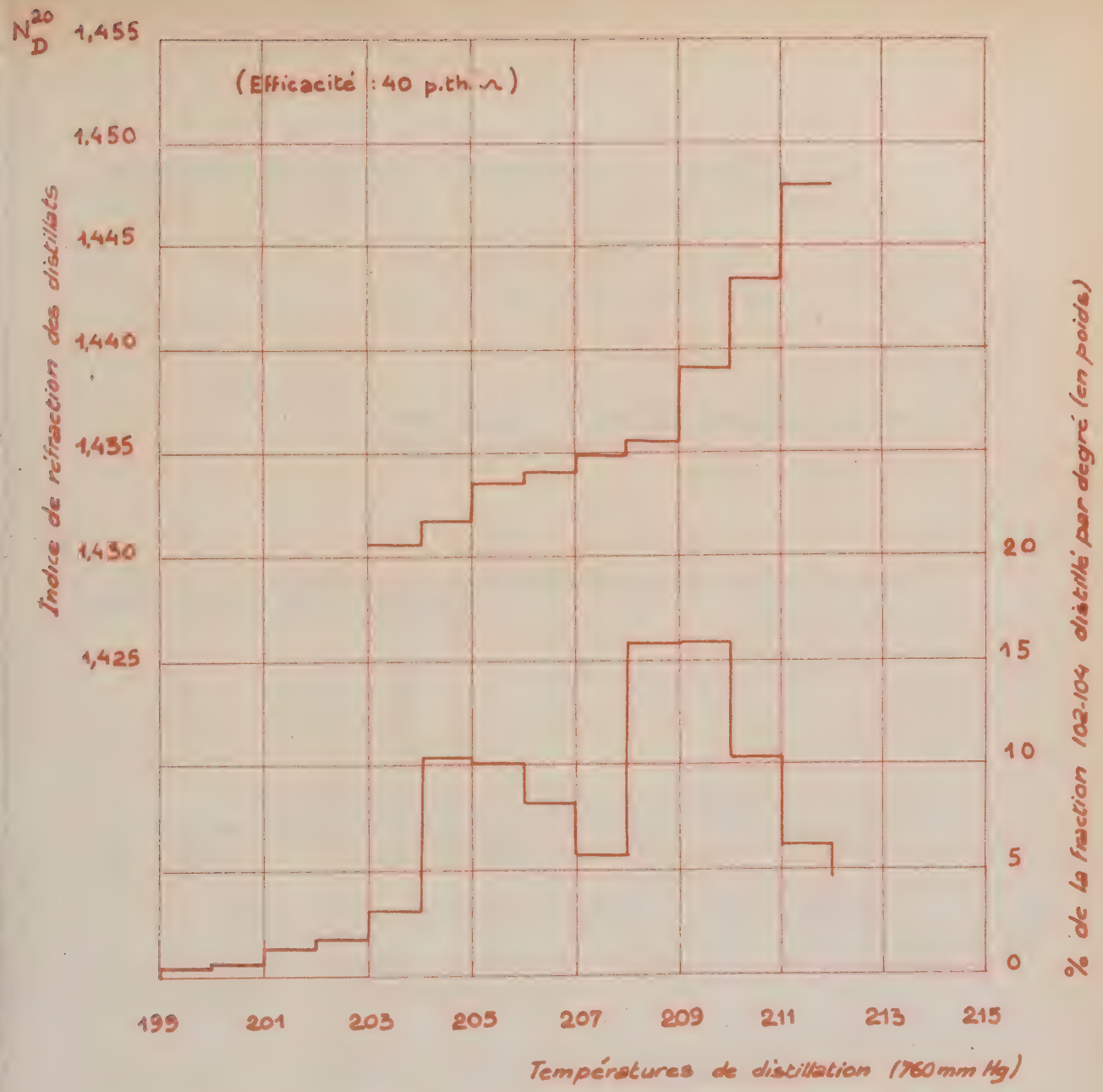
Le graphique page 76 montre les indices de réfraction et volumes des distillats recueillis.

Malgré l'efficacité insuffisante de la colonne pour obtenir une séparation nette , il apparaît d'après la courbe des volumes , 2 groupes de fractions , et d'après la variation des indices de réfraction , que le second groupe est constitué en grande partie de naphtènes.

Ceci est en assez bonne concordance avec les points d'ébullition calculés des paraffines et naphtènes de la fraction, que nous avons schématisée en dessous du graphique.

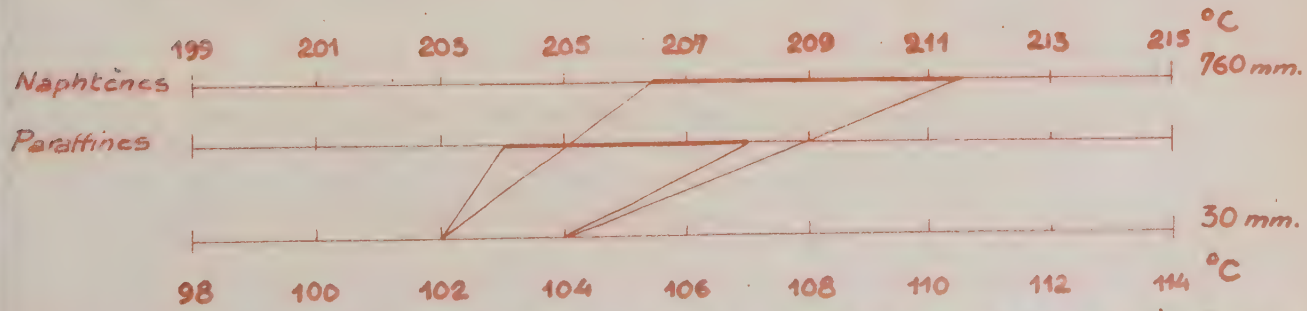
Ce fractionnement fait également ressortir que la fraction coupée entre 102 et 104° sur 30 mm.Hg, possède en réalité une gamme d'ébullition un peu plus étendue.

L'effet de ces imperfections de fractionnement sur les distillations azéotropiques ultérieures sera un peu atténué par le décalage des points d'ébullition entre paraffines et



FRACTION 102-104° (30 mm Hg)

DISTILLATION SOUS PRESSION NORMALE



CORRESPONDANCE ENTRE LES POINTS D'ÉBULLITION

CALCULÉE D'APRÈS LES DONNÉES DE MAIR

naphtènes , mais il n'en disparaîtra pas totalement pour autant.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

SECTION 2 : DISTILLATION AZEOTROPIQUE DE FRACTIONS PRIVEES D'AROMATIQUES

Les fractions de points d'ébullition suivants sous 30 mm.Hg ont été étudiées :

94 - 95,8
95,8 - 97
97 - 98
112,5 - 114

La séparation entre naphtènes et paraffines, pour chacune de ces fractions a été poussée aussi loin que possible par répétition des distillations azéotropiques.

Dans toutes les distillations , le fractionnement a été suivi au moyen des densités ou des indices de réfraction des distillats . Ceux-ci augmentent en général de la première à la dernière fraction recueillie.

C'est donc un véritable classement des hydrocarbures par densité ou indice de réfraction , que nous avons fait .

MODE OPERATOIRE.

L'aniline utilisée a toujours été purifiée par distillation préalable.

a - Pour le premier tour de distillation , la fraction est placée dans l'appareil avec une quantité d'aniline en excès sur celle requise pour la formation d'azéotropes avec la totalité de la charge d'hydrocarbures.

Par suite du recyclage de l'aniline se séparant par refroidissement des distillats , la concentration de l'aniline augmente constamment dans le ballon pendant la distillation.

Lorsque les distillats cessent d'être hétérogènes après refroidissement , une quantité d'aniline variable selon l'appareil (40 cm^3 avec "A_I" , 15 cm^3 avec "A") est recueillie et traitée par l'acide chlorhydrique dilué afin de récupérer les hydrocarbures dessous.

Après quoi , l'aniline restant dans l'appareil est distillée.

b - Lors des tours de distillation ultérieurs , le volume des fractions à traiter étant souvent faible , nous ne pouvons pas distiller séparément celles-ci.

La 1ère fraction , ou un groupe de fractions de tête identiques , est placée au démarrage dans l'appareil avec un excès d'aniline , et cette charge est distillée jusqu'à ce que la densité des hydrocarbures restants atteigne celle de la nouvelle fraction à traiter . Celle-ci est alors ajoutée à l'appareil , et ainsi de suite.

La densité des hydrocarbures restant dans l'appareil est suivie au fur et à mesure de la distillation par le calcul, au moyen des volumes et densités des hydrocarbures chargés et ceux des distillats.

Il est évidemment impossible d'effectuer les charges à l'instant précis où il le faudrait. Mais les erreurs commises par ce système sont bien inférieures à celles que provoquerait le mélange de plusieurs fractions assez dissemblables en vue de leur traitement global.

Sauf dans le cas de la fraction 112,5 - 114°, les fractions de queue de chaque tour de distillation , constituées de naphtènes plus ou moins purs , n'ont pas été redistillées ultérieurement . Ces fractions ont été mélangées et gardées telles quelles.

Le nombre de tours de distillation effectués est variable selon les fractions et l'efficacité de l'appareil mis en oeuvre. La durée de chaque tour est fonction du volume à distiller et du reflux utilisé.

Toutes les séparations ont été faites en distillation discontinue . Chaque tour de distillation nécessite plusieurs remises en marche de l'appareil . A chaque reprise , le même

temps de reflux total a été observé avant le début de la distillation.

FRACTION 94 – 95,8°

Toutes les distillations ont été effectuées dans l'appareil "A_I" , avec une vitesse de collection des distillats de 25 cm^3/heure.

Ceci représente un reflux en hydrocarbures d'environ 20 : I

et un reflux global supérieur à 30 : I

Les densités à 20° des distillats lavés ont été utilisées pour suivre le fractionnement.

Fraction initiale

$$\begin{cases} D_4^{20} = 0,771 \\ \text{Vol.} = 498\ cm^3 \end{cases}$$

4 tours successifs de distillation ont été effectués.

Les résultats obtenus sont schématisés page 80.

Notons que pour chaque tour de distillation , le pourcentage distillé, porté en abcisses , se rapporte à la charge traitée , et non au volume initial de la fraction.

Ière distillation

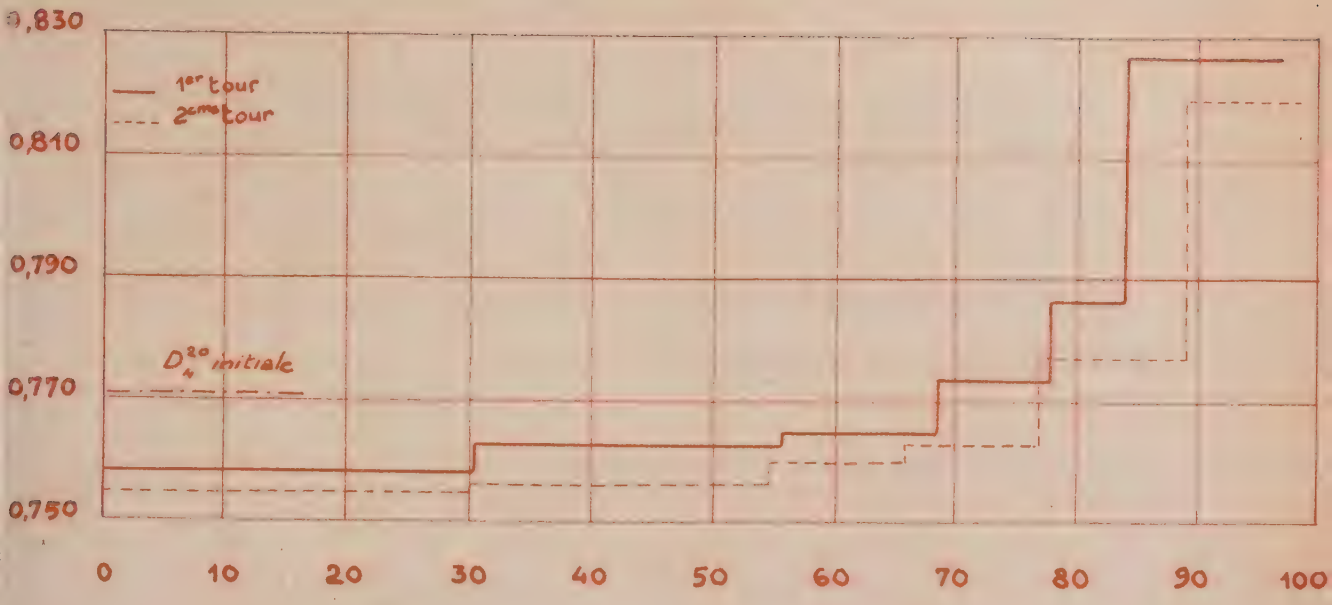
Les densités des distillats s'étagent entre 0,758 et 0,827.

La fraction D = 0,827 vol.= 53 cm^3 n'a pas été traitée au tour suivant.

2ème distillation

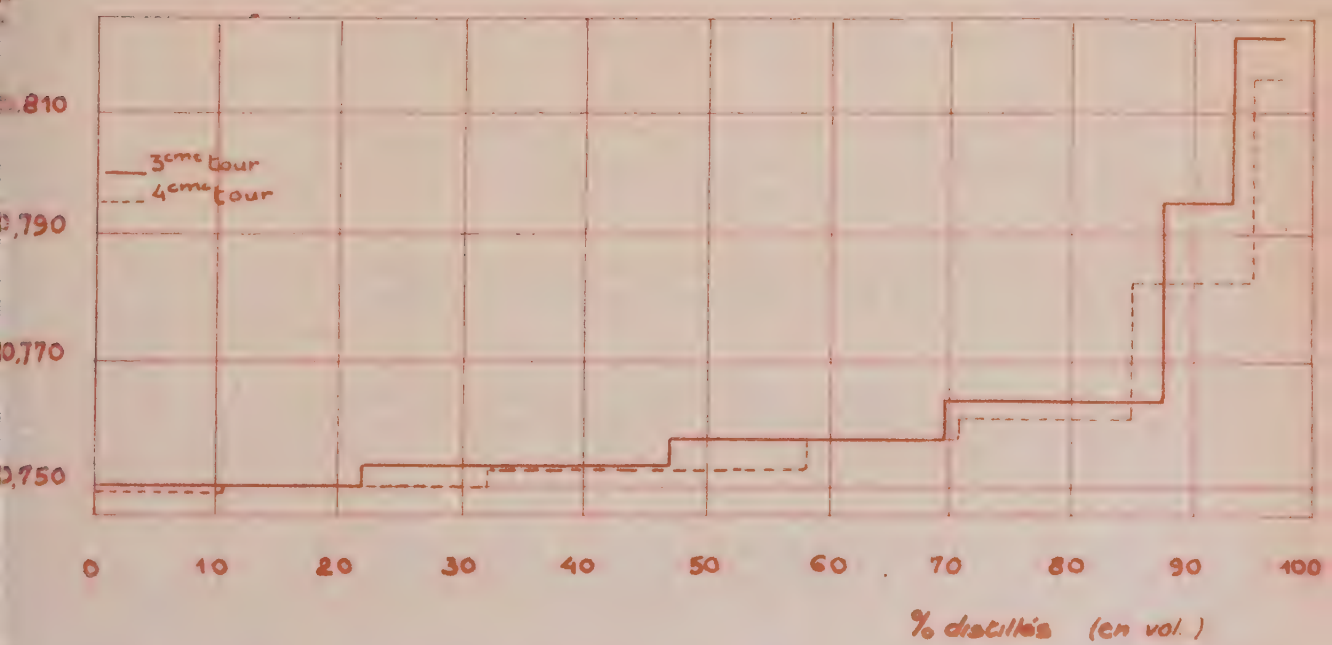
Effectuée en ajoutant les intermédiaires au fur et à mesure du fractionnement.

Le volume des fractions de densité inférieure à 0,758 est passé de 150 à 225 cm^3 .



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DE LA FRACTION 94-95,8°

1ER ET 2ÈME TOURS



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DE LA FRACTION 94-95,8°

3ÈME ET 4ÈME TOURS

La fraction de queue a une densité D= 0,820 et un volume de 48 cm^3 . Elle a été jointe à D = 0,827 précédente.

3ème distillation.

Un excès plus fort d'aniline a été utilisé au départ:

le volume d'aniline a été porté de 2/5 à 4/3 du volume de pétrole.

Les fractions de tête ont maintenant une densité de 0,750, et la fraction de queue : 0,822.

4ème distillation.

Le volume des fractions de tête est augmenté, mais leurs densités restent sensiblement identiques.

Les fractions naphtèniques , après groupage représentent 23 % de la fraction initiale.

Les premières fractions de tête , essentiellement paraffiniques, ont donné un mélange D = 0,751, dont le volume égale 47 % de celui de la fraction initiale.

Ce mélange a été soumis à deux distillations ordinaires sous pression de 30 mm.

L'appareil utilisé comporte une colonne de 50 cm. de hauteur et de 14 mm. de diamètre intérieur, calorifugée par une enveloppe à vide et un chauffage externe électrique.

Une hélice en fil de plomb de 16/10 enroulé sur un tube de verre à raison de 3 tours au centimètre est placée à l'intérieur de la colonne.

Pendant ces distillations, une fraction de densité = 0,747 a été recueillie après la limite supérieure de la fraction initiale . Elle a été traitée ultérieurement avec la fraction 95,8 - 97.

Les autres distillats ont été regroupés selon leurs densités qui s'échelonnent de 0,758 à 0,752.

FRACTION 95,8 - 97 .

Cette fraction a servi aux essais de distillation

avec l'aniline (voir page 40).

Les distillats provenant de ces essais ont été groupés en 3 parties , comme l'indique le graphique supérieur de la page 83 .

Cette fraction a été traitée avec addition d'aniline en tête de colonne, à l'aide de l'appareil "A_I".

Ière distillation.

Les 3 portions provenant des essais ont été placées au fur et à mesure dans l'appareil.

La vitesse d'addition de l'aniline a été maintenue à 30 cm^3 à l'heure , et commencée I/4 d'heure avant le début de la distillation. Les résultats obtenus sont portés en haut de la page 83 .

Les 3 premières fractions de tête représentant 35 % de la charge , ont une densité moyenne de 0,746.

La fraction de queue (D = 0,821; I7 % de la charge) n'a pas été traitée au tour suivant.

2ème distillation.

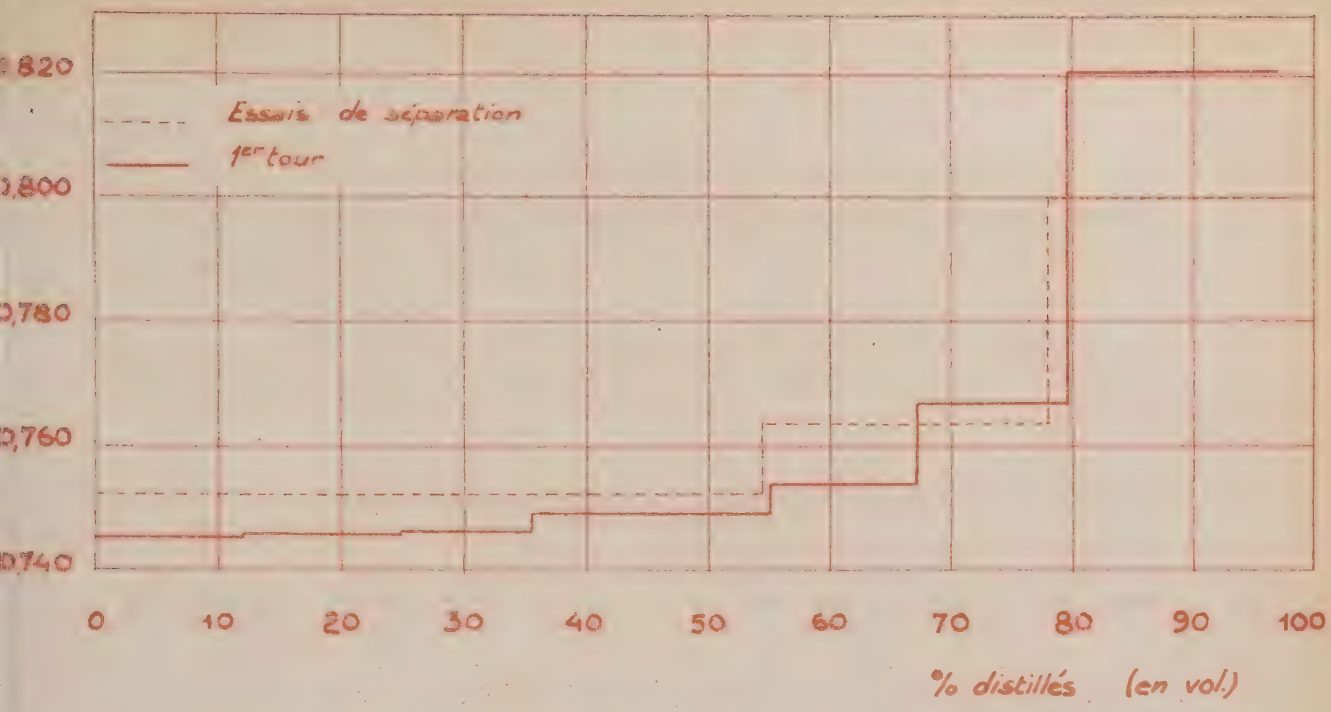
Conduite avec une addition d'aniline de 60 cm^3 à l'heure. Cette distillation a été commencée sur la fraction de tête du tour précédent , à laquelle a été jointe le distillat de densité 0,747 provenant de la fraction 94 - 95,8 (voir page précédente).

Par la suite , la totalité des distillats de la fraction 94 - 95,8 a été jointe durant la distillation , aux distillats 95,8 - 97 provenant du Ier tour de distillation , en nous basant sur les densités.

De la sorte , tous les distillats obtenus ici et de densité inférieure à 0,750 ont un point d'ébullition supérieur à 95,8 sous 30 mm., alors que les intermédiaires constituent en réalité une fraction 94 - 97 , que nous étudions plus loin.

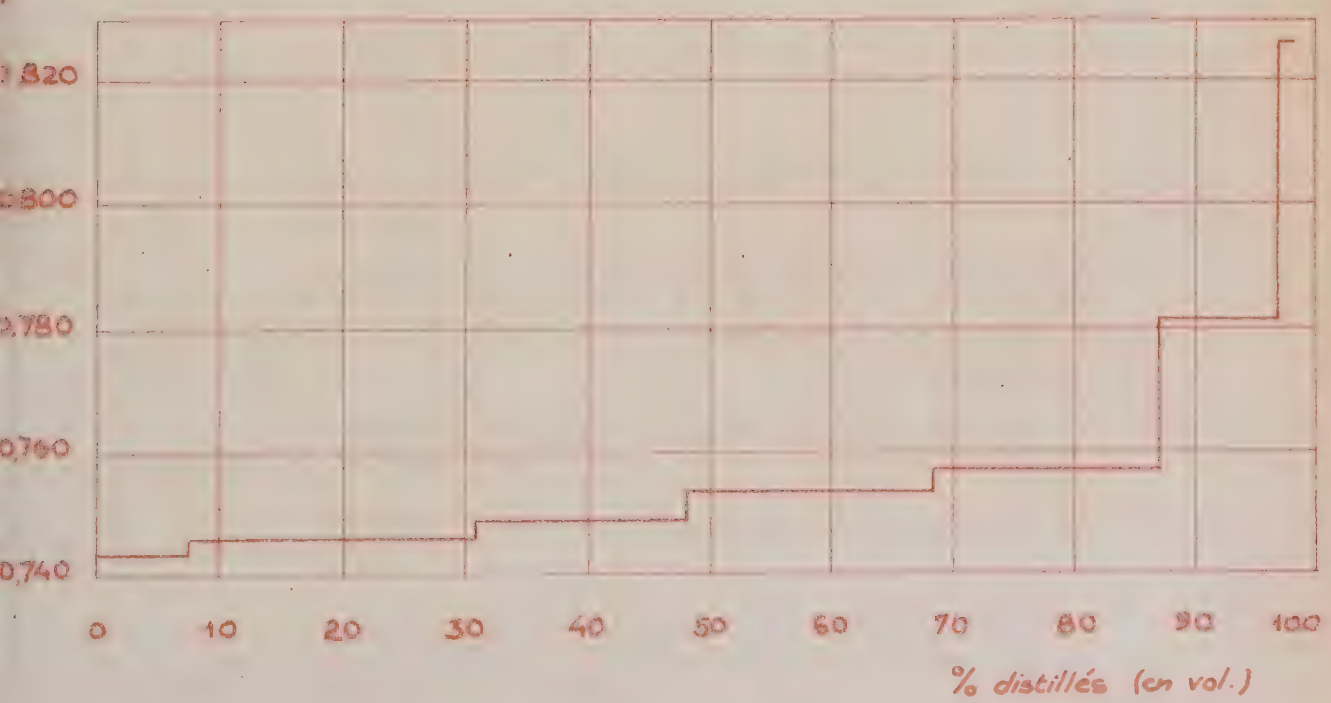
Les résultats de cette distillation azéotropique sont représentés en bas de la page 83 .

Les pourcentages distillés portés en abcisses se rapportent au volume total d'hydrocarbures traités (528 cm^3), lequel ne comporte aucune fraction de densité supérieure à 0,790.



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DE LA FRACTION 95,8-97°

1ER TOUR



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DE LA FRACTION 95,8-97°

2ème TOUR

Les fractions légères obtenues (D inférieure à 0,747) ont un volume de I26 cm^3, représentant 3I % de la charge totale traitée . Le 3ème distillat a une densité de 0,749 et un volume de 89 cm^3 (I7 % de la charge).

Une fraction de 6 cm^3 D = 0,826 obtenue en queue de distillation a été jointe aux fractions naphténiques 94 - 95,8 et 95,8 - 97 .

Distillation azéotropique des intermédiaires 94 - 97°

Cette distillation a débuté avec le distillat 0,749 du tour précédent, et a été conduite avec une addition d'aniline de 60 cm^3/heure.

Nous avons coupé 11 fractions successives, dont les densités sont portées en bas de la page 85 . Ce graphique montre que 60 % de la charge distillent avec une densité inférieure à 0,754 .

On ne peut accorder une grande signification aux paliers successifs mis en relief sur le graphique , qui correspondent sûrement à des mélanges de paraffines avec des naphtènes de point d'ébullition inférieur .

D'après les densités , la proportion de ces naphtènes est d'environ 8 à I0 % pour les distillats numéros I à 6 .

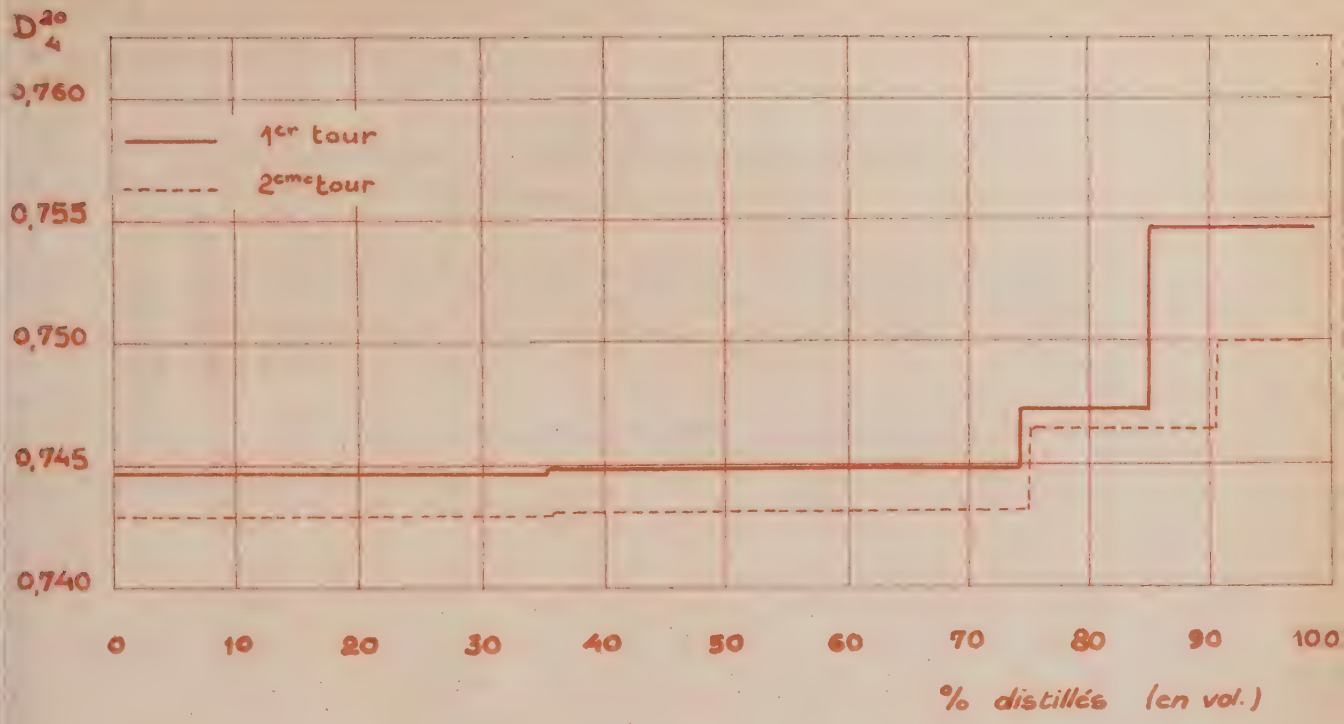
Distillation azéotropique des fractions légères 95,8 - 97.

L'ensemble des fractions de densité inférieure à 0,749 obtenues jusqu'ici a été soumis à 2 distillations successives dans l'appareil "A_I" avec addition d'aniline à une vitesse 5 fois plus grande que celle de distillation des hydrocarbures.

Les résultats sont représentés par le graphique supérieur de la page 85.

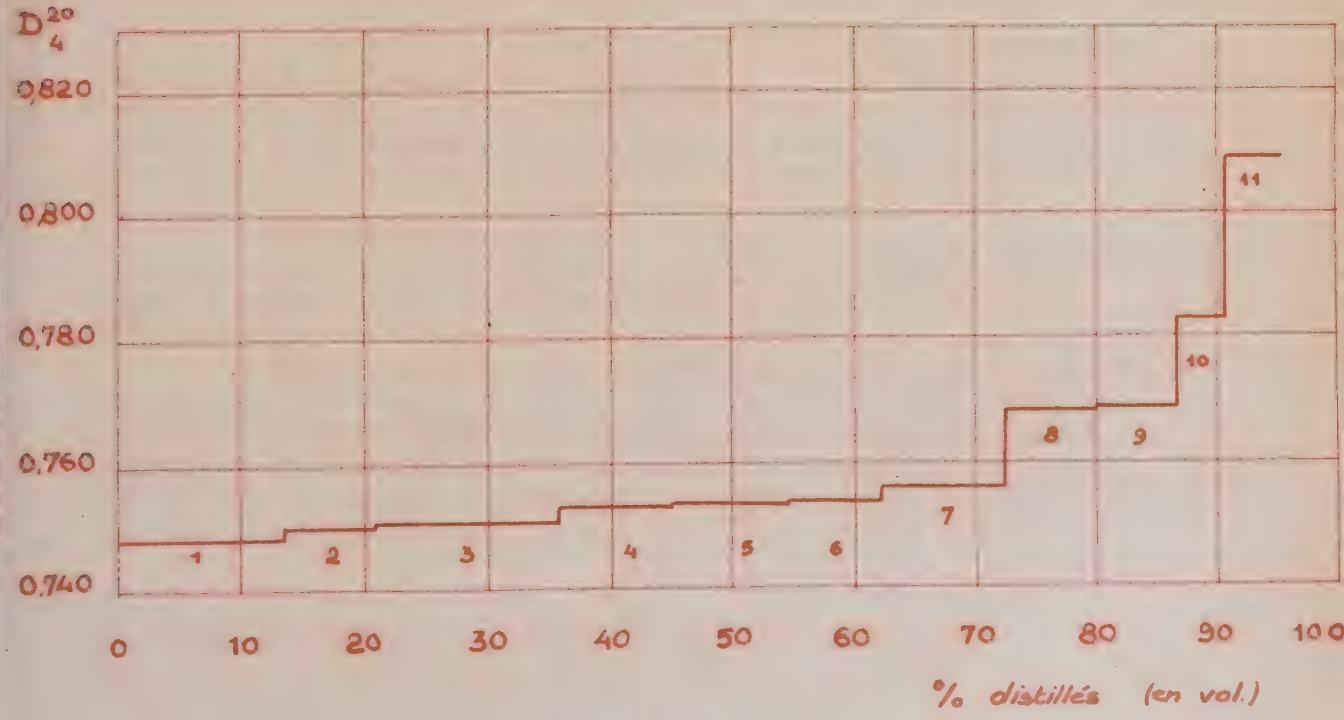
Au premier tour, aucun distillat n'est de densité inférieure à 0,744.

La reprise des fractions légères conduit, lors du 2ème tour de distillation à l'obtention d'une fraction de densité 0,7433 de volume égal à I20 cm^3.



FRACTION 95,8 – 97°

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DES FRACTIONS LÉGÈRES



FRACTION 94 – 97°

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DES INTERMÉDIAIRES

Distillats obtenus à partir des fractions 94 - 95,8 et 95,8 - 97 .

Par suite du grand nombre des opérations effectuées les pertes sont très importantes (15 % des fractions initiales). Ces pertes sont très irrégulièrement réparties dans les diverses opérations .

En conséquence , nous donnons ci-dessous les densités et volumes des fractions , sans indiquer de pourcentages qui ne voudraient rien dire :

D_4^{20}	=	0,7433	121 cm^3
		0,747	26
		0,7504	109
		0,7533	102
		0,7565	36
		0,7682	49
		0,783	17
		0,8089	13
		0,8225	117

La fraction de tête a un indice de réfraction de 1,4181, ce qui donne une réfraction spécifique de 0,3392 .

La densité indique une proportion maximum de naphtènes de 4,5 % . En se basant sur ce chiffre , on peut calculer que la réfraction spécifique des paraffines doit être de 0,3396 au maximum . Cette valeur est intermédiaire entre les réfractions spécifiques des undécanes (0,3398) et des dodécanes (0,3389) .

Le point d'ébullition de la fraction (95,5 sous 30 mm.) est identique à celui du undécane normal . Son spectre infra rouge prouve d'ailleurs la présence de ce composé .

D'autre part , les isoundécanes ont un point d'ébullition assez inférieur . Il semble donc que la fraction contienne une assez grande quantité de undécane normal (80 % environ) mélangé à des isododécanes et à une petite quantité de naphtènes (2 à 3 %). On ne peut pas cependant attacher une importance absolue à ces chiffres.

FRACTION 97 - 98

Fraction initiale : D_4^{20} = 0,775

volume = 288 cm^3

Cinq tours de distillation ont été effectués , à l'aide de l'appareil "A" . Les trois premiers tours ont été conduits avec une addition d'aniline à vitesse égale à la vitesse de distillation du pétrole (25 cm^3/heure).

Lors des deux derniers tours , pour la purification des fractions légères , une addition horaire d'aniline égale à 5 fois la quantité de pétrole distillé a été maintenue .

Résultats :

Ière distillation : (voir graphique page 88)

Deux fractions de tête représentant 25 % de la charge ont une densité de 0,751, qui est très inférieure à la densité initiale . Le total des fractions de densité plus basse que 0,760 avoisine 50 % de la charge .

Les deux dernières fractions ont été gardées comme naphtènes . La dernière (D = 0,843) contient certainement des naphtènes bicycliques .

2ème distillation : (voir graphique page 88)

Cette distillation nous a conduit à l'obtention de fractions légères (D = 0,748), et d'une fraction de queue (D = 0,821), séparées par des distillats dont la densité croît assez régulièrement avec le volume distillé.

3ème distillation :

Effectuée sur les intermédiaires de densité comprise entre 0,755 et 0,801 . Les résultats sont représentés en bas de la page 88 .

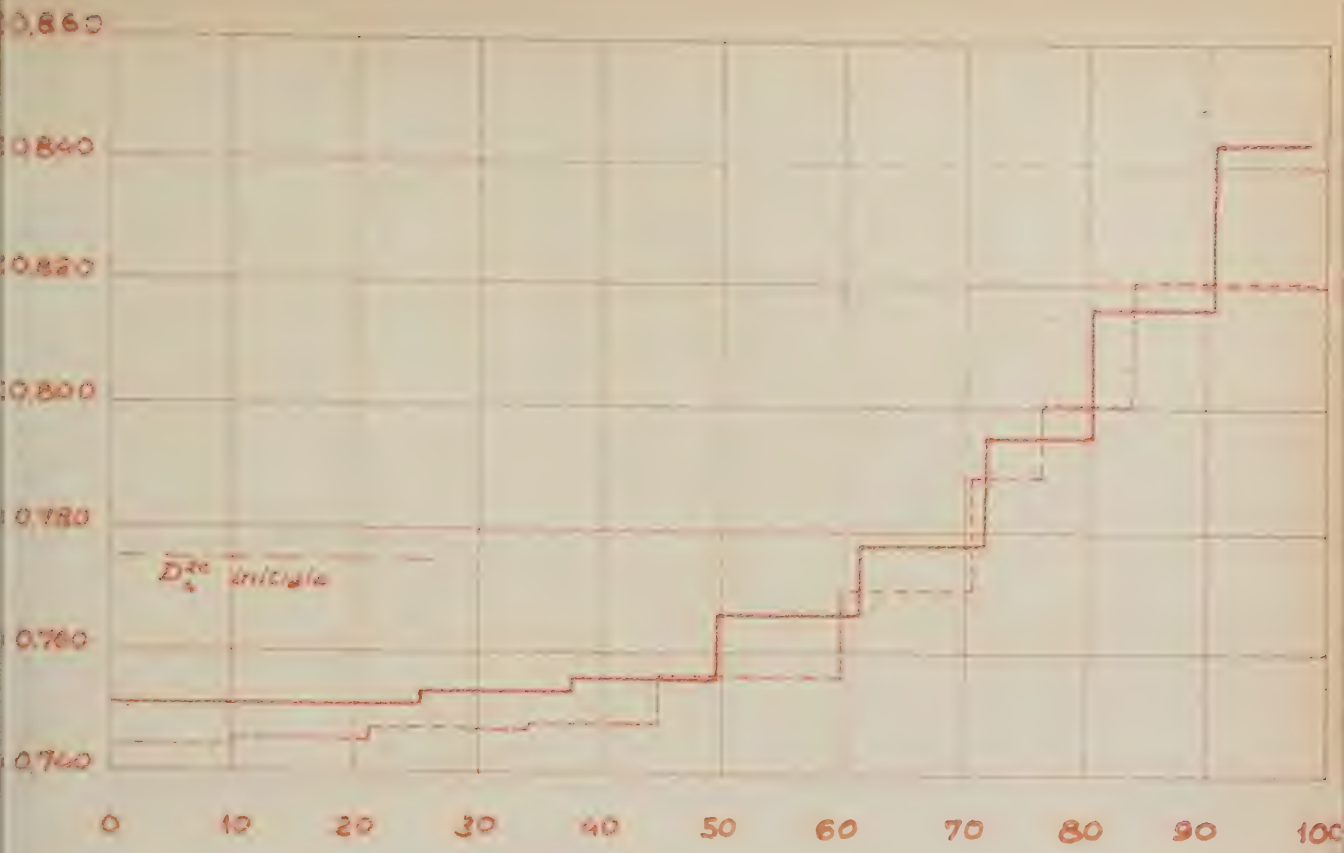
Nous avons abouti à une fraction essentiellement naphténique , en queue de distillation (D= 0,817) et à une fraction de densité inférieure à 0,748, qui a été jointe aux fractions légères obtenues au second tour de distillation . Le volume des fractions intermédiaires entre ces 2 portions est toujours important .

4ème et 5ème distillations:

Sur les fractions de densité inférieure à 0,748.

Les résultats obtenus sont schématisés en haut de la page 89.

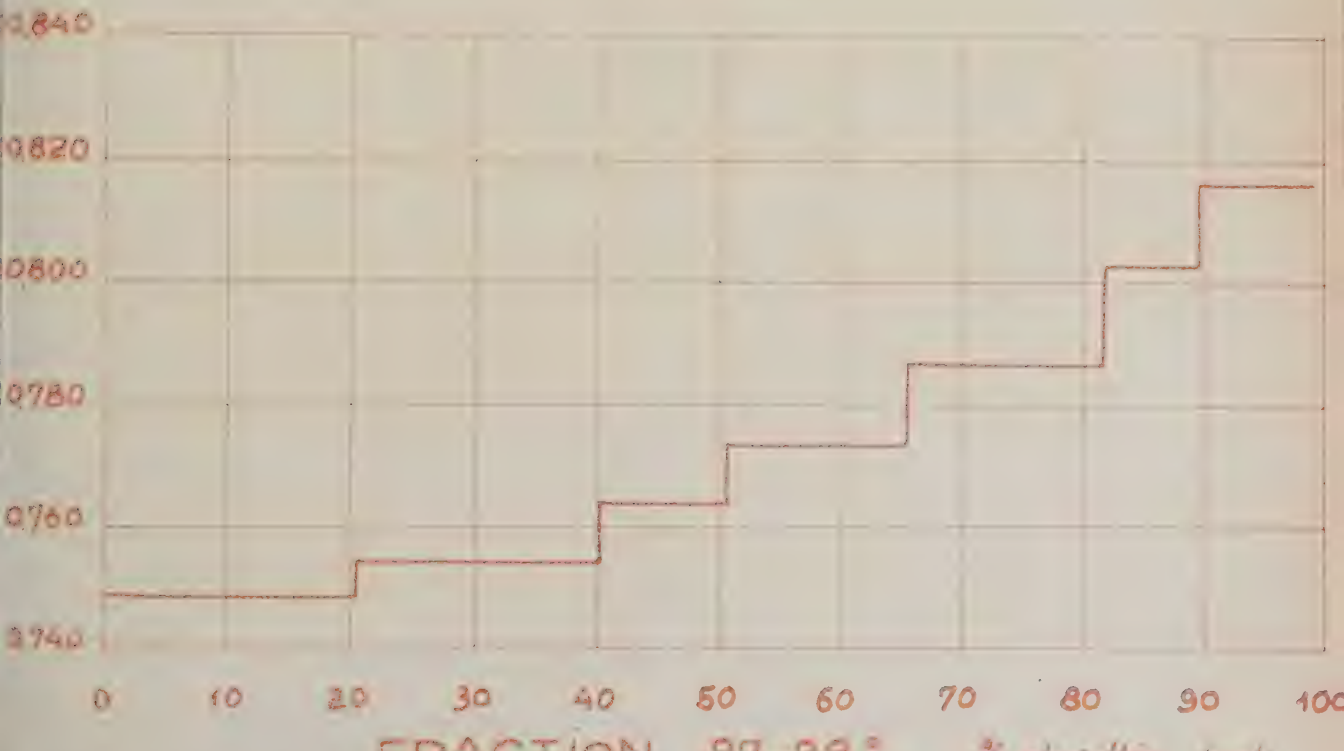
Nous voyons que la baisse de densité des fractions



FRACTION 97-98°

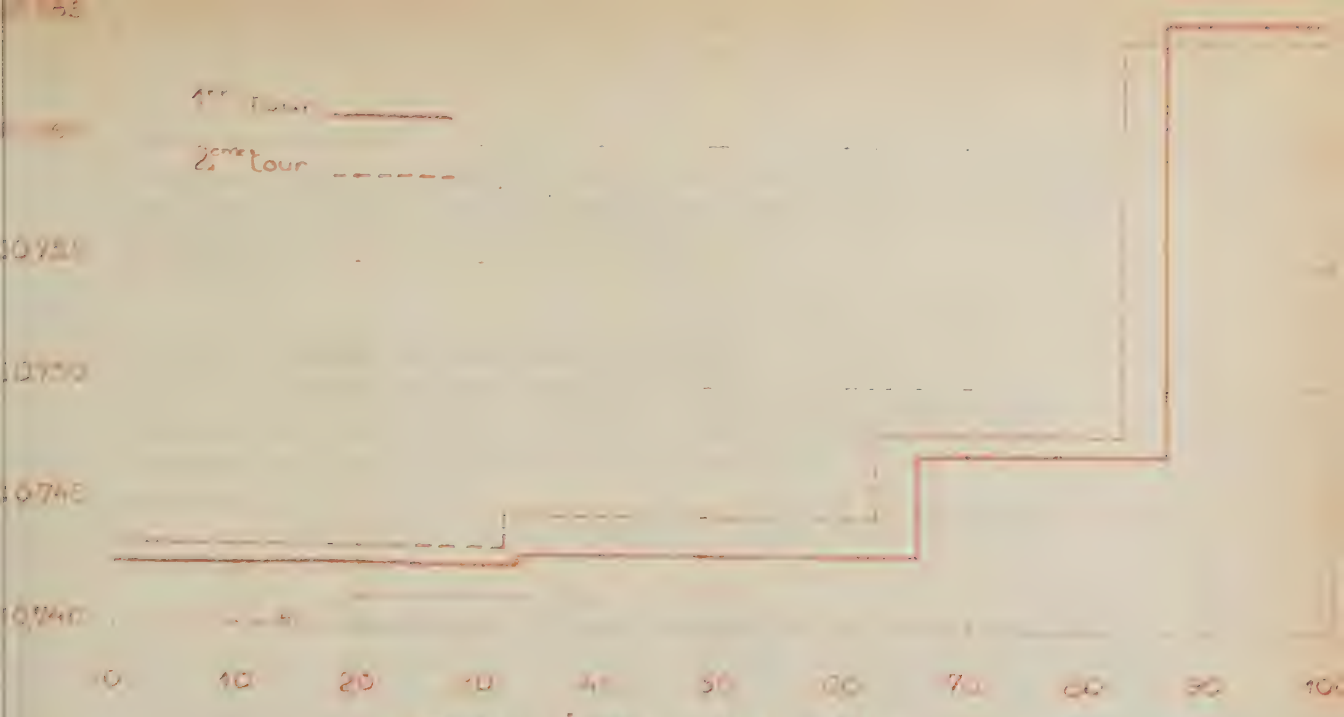
DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

1ER ET 2EME TOUR



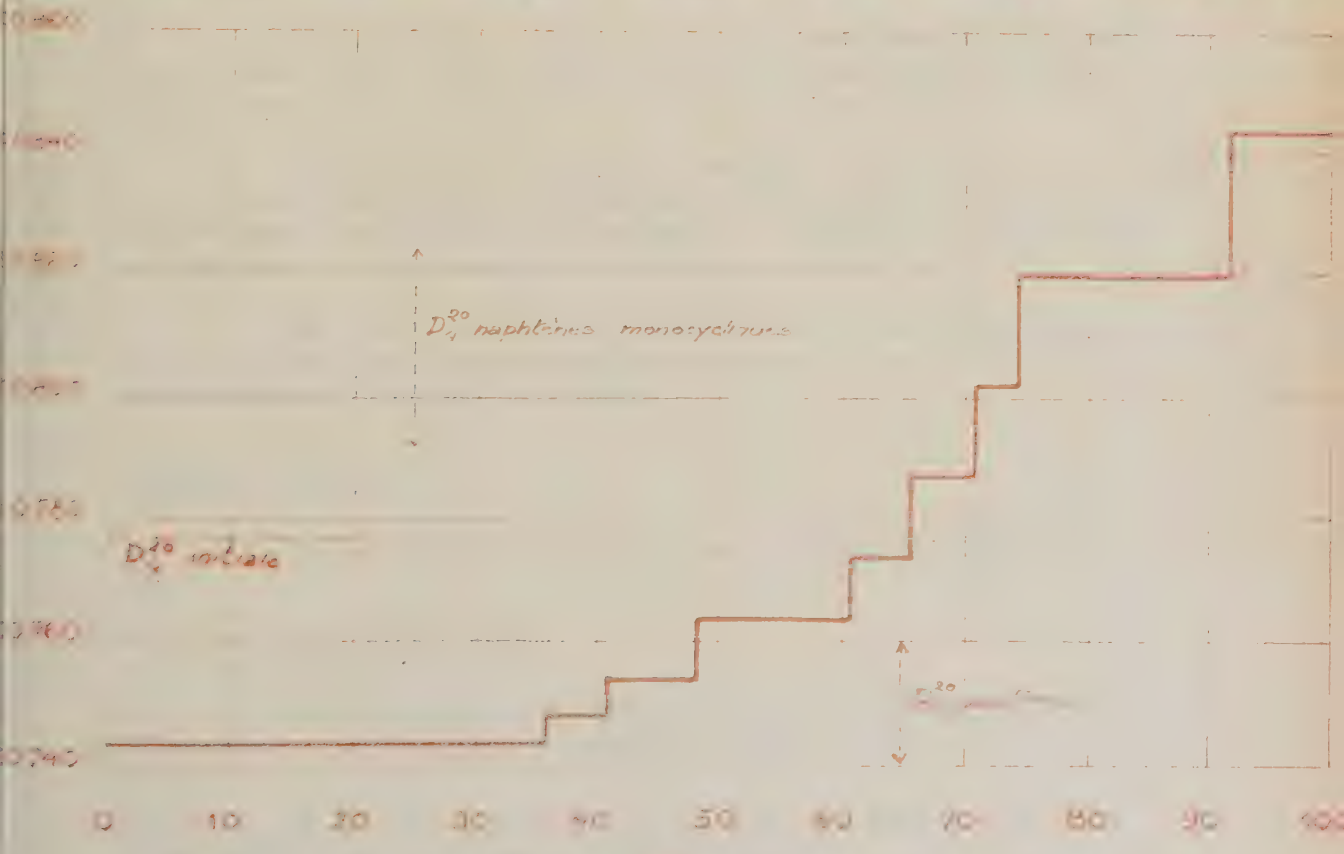
FRACTION 97-98°

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DES INTERMÉDIAIRES



FRACTION 97 -98°

STILLATION AZÉOTROPIQUE DES FRACTIONS LÉGÈRES



FRACTION 97–98°

BILAN DES FRACTIONS OBTENUES

APRÈS DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

légères lors de la 5ème distillation est faible . Nous avons atteint la valeur 0,7432 , identique à celle atteinte lors de la distillation de la fraction 95,8 - 97 .

Bilan des distillats obtenus :

Le graphique inférieur de la page 89 indique les densités et les pourcentages en volume des distillats (par rapport au volume restant des hydrocarbures).

Les pertes totales sont de 10 cm^3 (3,47 % de la fraction initiale).

La fraction D = 0,764 présente un volume anormal du fait qu'elle provient de la réunion d'une fraction 0,764 du 3ème tour de distillation avec les fractions de queue des 4ème et 5ème distillations (D = 0,765 et 0,764) . Il est probable qu'un fractionnement ultérieur des intermédiaires n'aurait laissé que des fractions dont la densité croît à peu près régulièrement avec le volume.

La fraction de tête (100 cm^3) a une densité de 0,7432, et un indice de réfraction de 1,4183 . Son point d'ébullition (95°,5 sous 30 mm.Hg) correspond à celui du undécane.

Les constantes de cette fraction sont identiques à celles du distillat léger provenant de la fraction 95,8 - 97 , ce qui milite pour une composition semblable . Le spectre infra-rouge de ces deux fractions est d'ailleurs absolument identique.

De façon générale, la séparation de ces distillats s'est avérée plus facile à partir de la fraction 97 - 98° qu'à partir de la fraction inférieure.

FRACTION 112,5 - 114 .

Cette fraction a été traitée à l'aide de l'appareil "A" .

Mode opératoire :

a) une première distillation nous a conduit à l'obtention d'une fraction légère importante (Ier tour).

b) cette fraction a été traitée par une seconde distillation azéotropique . (2ème tour).

c) les fractions intermédiaires ont subi 2 distillations en vue de réduire leur volume au minimum (3ème et 4ème tours).

d) la fraction naphténique provenant des distillations précédentes a été traitée en vue de tenter la séparation des mono et bicycliques .

Les séparations "a, b, et c" ont été accomplies sans engorgement préalable de l'appareil (38 Pl.Th.), et avec addition d'aniline en tête de colonne à une vitesse 5 fois plus grande que la vitesse de distillation . Cette dernière a été maintenue à 15 cm^3/heure pour la première distillation et 10 cm^3/heure pour les autres .

L'opération "d" a été conduite de façon spéciale (voir plus loin).

fraction initiale :

$(D_4^{20} = 0,773$
$(n_4^{20} = 1,4308$
(volume : 714 cm^3

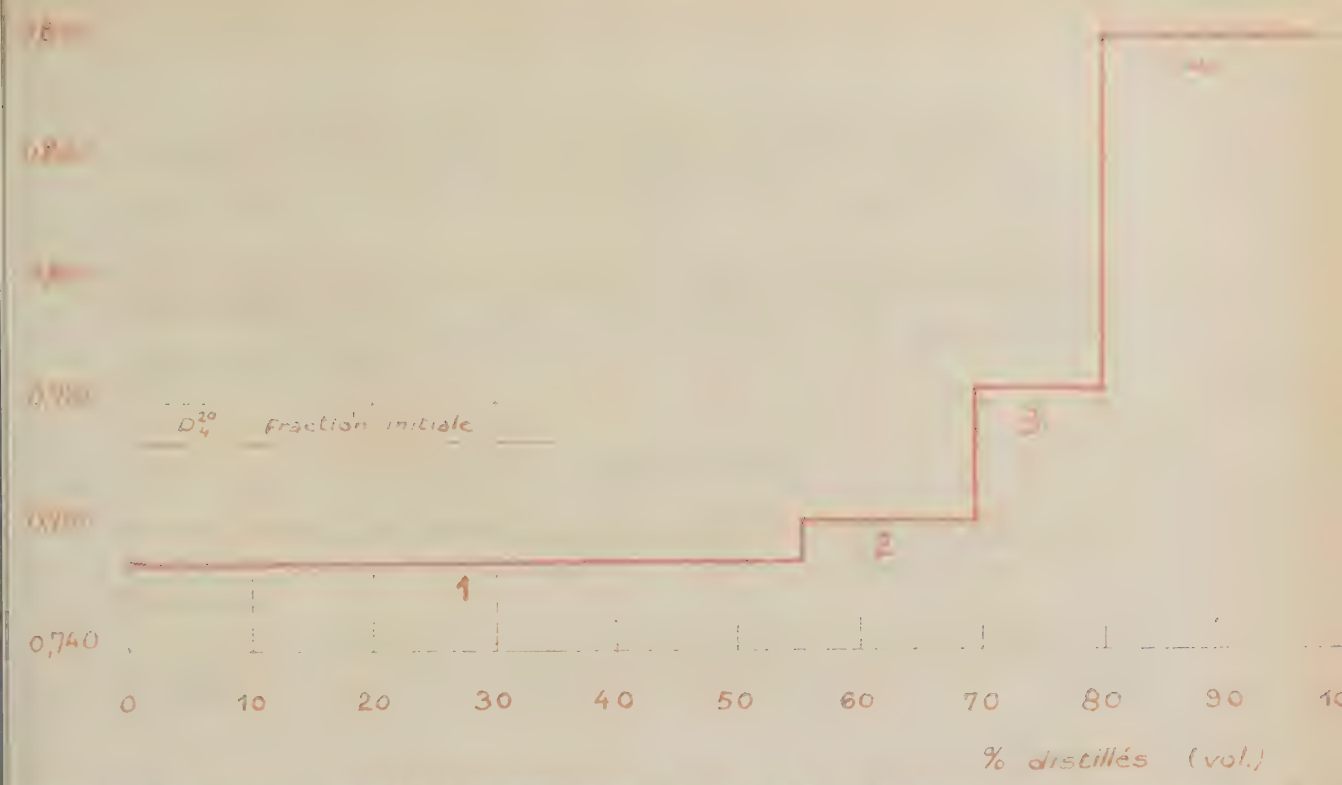
Ière distillation :

Elle a été effectuée en 4 fois ; la première opération a été conduite en coupant des fractions de volume à peu près régulier (23 à 27 cm^3) . Après mesure des densités et groupement des fractions identiques , les volumes des diverses portions ont été utilisés pour déterminer les points de coupure dans les trois autres opérations .

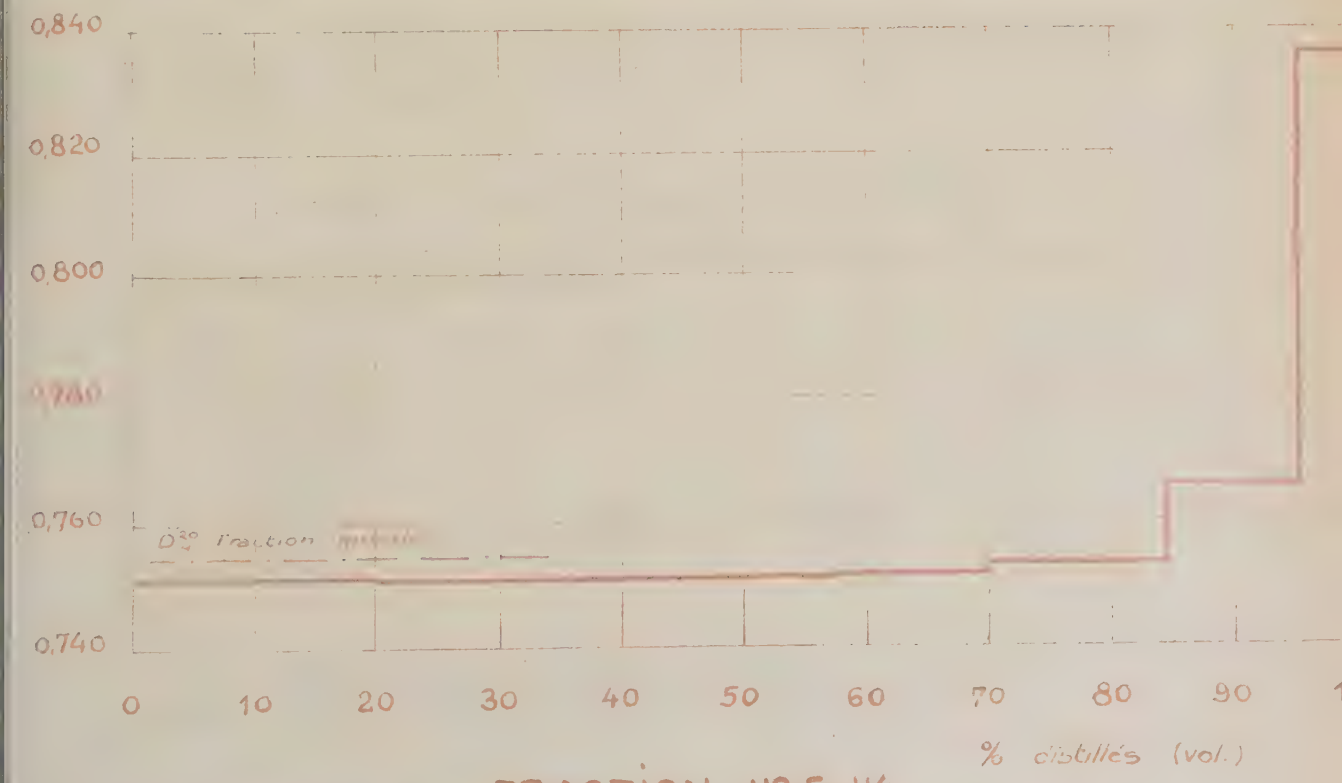
Le résultat de cette première distillation est schématisé en haut de la page 92 .

La fraction I représentant 56 % de la charge initiale a une densité de 0,7542 et un indice de 1,4233 , assez proches des constantes du dodécane normal (0,749 - 1,4216) dont le point d'ébullition est compris dans l'intervalle de température de la fraction traitée.

La fraction de queue (D = 0,841 contient certainement des naphtènes bicycliques .



DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DE LA FRACTION [illegible]
(1ER TOUR)



FRACTION 112,5-114

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DE LA FRACTION [illegible]
DU 1ER TOUR

Distillation de la fraction légère du Ier tour.

Cette opération a été effectuée en 2 fois . Dans les 2 cas , nous avons recueilli des distillats d'environ 30 cm^3.

Le graphique en bas de la page 92, met en relief la séparation très nette d'une fraction naphtènique (D = 0,838) .
Une portion correspondant à 70 % de la charge a une densité de 0,7523.

Distillation des intermédiaires.

Deux distillations successives ont été faites , en ajoutant les fractions à traiter au fur et à mesure dans l'appareil.
Elles ont porté sur les fractions 2 et 3 du Ier tour ainsi que les 2 fractions intermédiaires entre les têtes et les naphtènes dans la distillation de la fraction I

Le résultat est porté sous les indications "3ème et 4ème tours" dans le graphique supérieur page 94 .

La Ière distillation a fourni 3 fractions de tête pouvant être jointes aux fractions légères du 2ème tour.

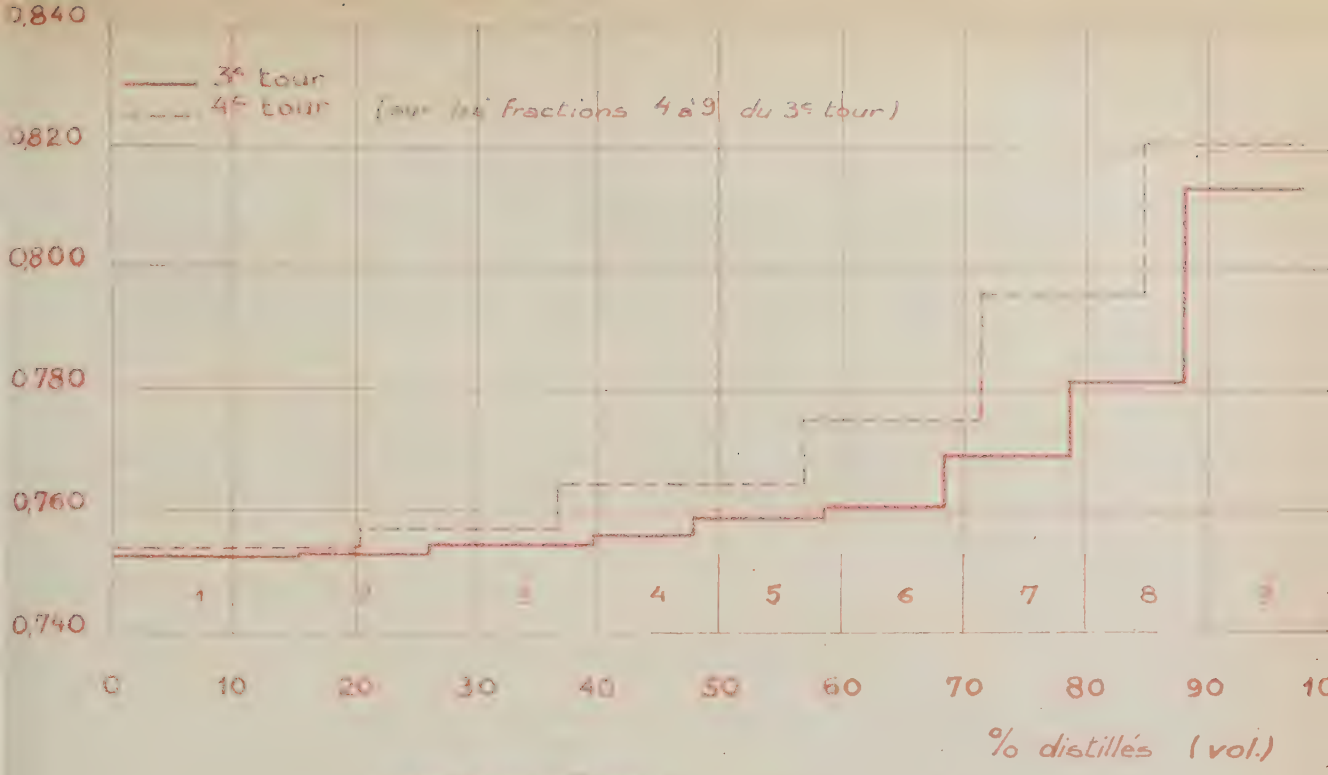
Toutes les autres fractions (4 à 9) ont été retraitées à la seconde distillation , laquelle n'a pas donné de distillat de densité inférieure à 0,753 .

Bilan de la séparation paraffines-naphtènes .

Les fractions suivantes ont été obtenues à la suite des distillations précédentes :

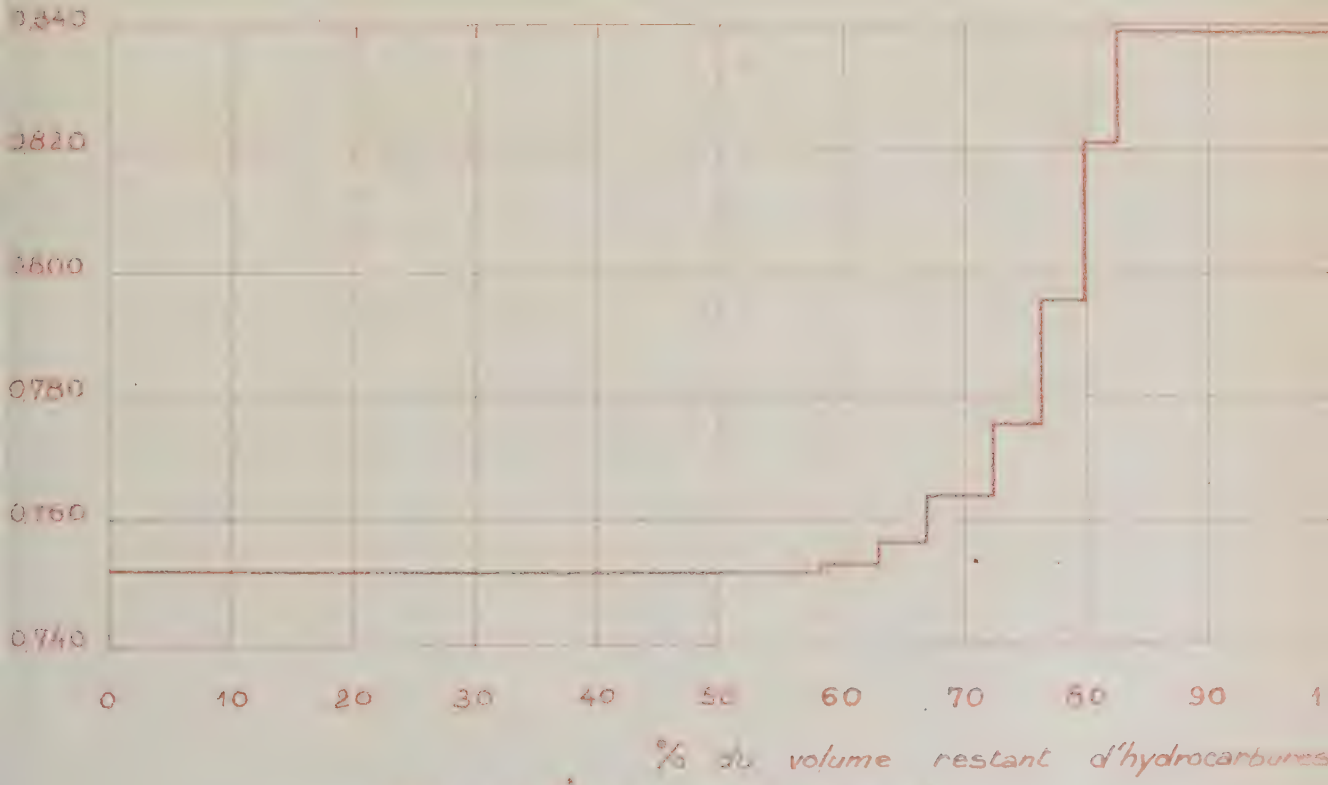
I	D_4^{20} = 0,7523	n_D^{20} = 1,4232	Rs. = 0,3386-7	376 cm^3
2	= 0,7531			34,5
3	= 0,7566			27,5
4	= 0,7634			34
5	= 0,7749			24
6	= 0,7958	1,4407	0,3315	22,5
7	= 0,821	1,4499	0,3268	19,5
8	= 0,8386	1,4574	0,3250	114

Le graphique correspondant (page 94) fait ressortir une nette séparation entre paraffines et naphtènes.



FRACTION 112,5–114°

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DES INTERMÉDIAIRES



FRACTION 112,5–114

BILAN DES FRACTIONS OBTENUES

APRÈS DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

Le dodécane normal (E_{30} = 113°,1 D_4^{20} = 0,7487 n_D^{20} = 1,4216) constitue une grande partie des distillats légers . Les deux derniers distillats contiennent des naphtènes bicyliques (la réfraction spécifique des monocycliques est théoriquement égale à 0,3300).

Nous avons effectué divers essais sur ces fractions, en vue de connaitre mieux leur composition , nous y avons notamment éliminé le dodécane au moyen de l'urée.

a) Traitements à l'urée .

Le mode opératoire est le suivant :

Une quantité convenable d'urée mouillée de I/5 de son poids de méthanol est mise en contact pendant 3 heures avec les hydrocarbures , en agitant . La masse solide est ensuite essorée sur buchner et lavée 2 fois avec du benzène.
Après essorage , le solide est décomposé dans un excès d'eau ; le dodécane qui se sépare est récupéré par entrainement à la vapeur , puis distillé dans un ballon Vigreux pour éliminer les traces de benzène .
Le benzène de lavage est distillé afin de retrouver comme résidu les hydrocarbures non retenus par l'urée.
Les densités des dodécane et non dodécane permettent de calculer leur proportion dans la fraction de départ.
Nous avons utilisé une quantité d'urée calculée sur la base de 13 molécules d'urée par molécule de dodécane , ce qui représente un excès de 30 % sur la quantité théorique.

Ce traitement a été effectué sur la totalité des fractions 2 à 6 et sur un échantillon de I .

Nous donnons ci-dessous pour chaque fraction , son pourcentage en dodécane , l'indice de réfraction , la densité et la réfraction spécifique du rejet de l'urée :

I	84 %	n_D^{20} = 1,4298	D_4^{20} = 0,7681	Rs. = 0,3361
2	79	= 1,4298	= 0,7682	= 0,3361
3	61	= 1,4298	= 0,7681	= 0,3361
4	32	= 1,4305	= 0,7701	= 0,3358
5	4	= 1,4329	= 0,7762	= 0,3348
6	0	= 1,4407	= 0,7958	= 0,3315

Signalons que le dodécane séparé de la fraction I

est relativement pur (son poids de fusion est de - 9,7° , au lieu de - 9,6°

D'après les chiffres obtenus , on peut calculer que par rapport au dodécane global de la fraction :

85	%	ont	été	obtenus	à	84	%	de pureté
7,4	%	"	"	"	à	79	%	" "
4,5	%	"	"	"	à	61	%	" "
96,9	%							

b) Les rejets des fractions 4 et 5 (volume total 40 cm^3) ont été soumis à une distillation azéotropique à l'aide de la colonne "B" en coupant de très petites fractions (5 % de la charge). La fraction de tête a montré un indice de 1,4298 .

Il y a élimination de naphtènes en queue de distillation. Les indices des autres fractions s'étagent de 1,4304 à 1,4316.

c) Le rejet de I montre à la cryoscopie dans le benzène , un poids moléculaire de 184, correspondant à $C_{13}H_{28}$.

d) Un petit essai d'adsorption chromatographique sur gel de silice , a produit la scission de ce rejet en des fractions d'indice croissant de 1,4288 à 1,4298 .

e) La distillation de 100 cm^3 de la fraction I sous pression atmosphérique à l'aide de l'appareil "B" (44 Pl.Th. R= 50: I) ne nous a donné qu'une séparation négligeable :

Une fraction de 2 cm^3, coupée en tête a un indice de réfraction de 1,4247 . L'indice descend ensuite rapidement à 1,4230 et remonte lentement à 1,4235 pour le résidu du ballon. La gamme totale de distillation est inférieure à 0,5 degré .

L'essai "a" montre qu'au début de la distillation azéotropique, il y a fractionnement entre dodécane et l'hydrocarbure $n_D^{20} = 1,4298$, puisque 3 fractions successives de distillation azéotropique ne contiennent que ces constituants.

L'essai "b" indique que le rejet précédent représente la séparation maximum que l'on peut obtenir par distillation azéotropique en l'absence de dodécane , et que les fractions 4 et 5 contiennent des naphtènes.

L'essai "c" suppose que le dodécane est mélangé à un ou des isotridécanes dans les fractions I, 2 et 3 .

D'après l'essai "d", l'hydrocarbure n = 1,4298 n'est pas un produit défini , mais un mélange . Puisque ce mélange est inséparable par distillation azéotropique , c'est qu'il est constitué soit d'isoparaffines de points d'ébullition peu différents , soit de naphtènes et paraffines dont les points d'ébullition sont convenablement écartés ; ceci suppose que les naphtènes bouillent au moins 1 ou 2 degrés en dessous des paraffines .

Dans l'essai "e" nous avons obtenu en tête de distillation une fraction très petite ayant un indice un peu plus élevé que le mélange . La proportion de naphtènes parait inférieure à I % dans la fraction I , donc inférieure à 5 % dans le rejet.

La teneur en isoparaffines doit être maximum pour les fractions 4 et 5 , comme le montrent les densités , indices et pourcentages en dodécanes des diverses fractions.

En l'absence de toute donnée précise sur la constitution des isoparaffines du pétrole, pour cette gamme d'ébullition , nous ne pouvons donner aucun chiffre , les réfractions spécifiques des isoparaffines pouvant s'écarter notablement des valeurs théoriques.

Par exemple , Ward et Kurtz (233) reportent un indice de 1,4297 et une densité de 0,7692 pour le 2,5,9, triméthyldécane, ce qui représente une réfraction de 0,3357 , au lieu de 0,3382 calculée d'après les incréments d'Eisenlohr.

En conclusion , il semble d'après les essais précédents que les naphtènes ne commencent à souiller les distillats paraffiniques de façon notable qu'à partir de la fraction 4 . Il s'ensuit que le volume des intermédiaires paraffines-naphtènes est faible (12 % de la fraction 112,5 - 114) . La séparation obtenue est donc satisfaisante .

Essai de séparation entre les naphtènes de la fraction 112,5 - 114 .

Fraction initiale $\begin{cases} D_4^{20} = 0,8386 \\ n_D^{20} = 1,4574 \end{cases}$

Nous avons utilisé l'appareil "A" avec engorgement

préalable (efficacité ≠ 54 Pl. Th.) sans addition d'aniline au sommet de la colonne . Un temps de reflux total de 5 heures 1/2 a été observé à chaque reprise de la distillation.

Des distillats représentant 5 % du volume total de la fraction ont été recueillis à la vitesse de 10 cm^3 à l'heure , et soumis à des mesures d'indice de réfraction .

Vu le petit volume des distillats , nous n'avons pas effectué de distillation ultérieure.

Le graphique de la page 99 représente les résultats obtenus.

Les fractions I et 2 contiennent probablement une faible quantité de paraffines . Les fractions 5 à 9 ont un indice variant de 1,4519 à 1,4525 et sont probablement constitués de naphtènes monocycliques , à petit nombre de chaînes latérales.

La séparation entre naphtènes mono et bicycliques n'apparaît pas nettement . La réfraction spécifique atteint la valeur correspondant aux bicycliques pour la fraction I7(n_D^{20}= 1,4716).

Il est probable que la fraction initiale n'est pas suffisamment bien coupée pour permettre une bonne séparation.

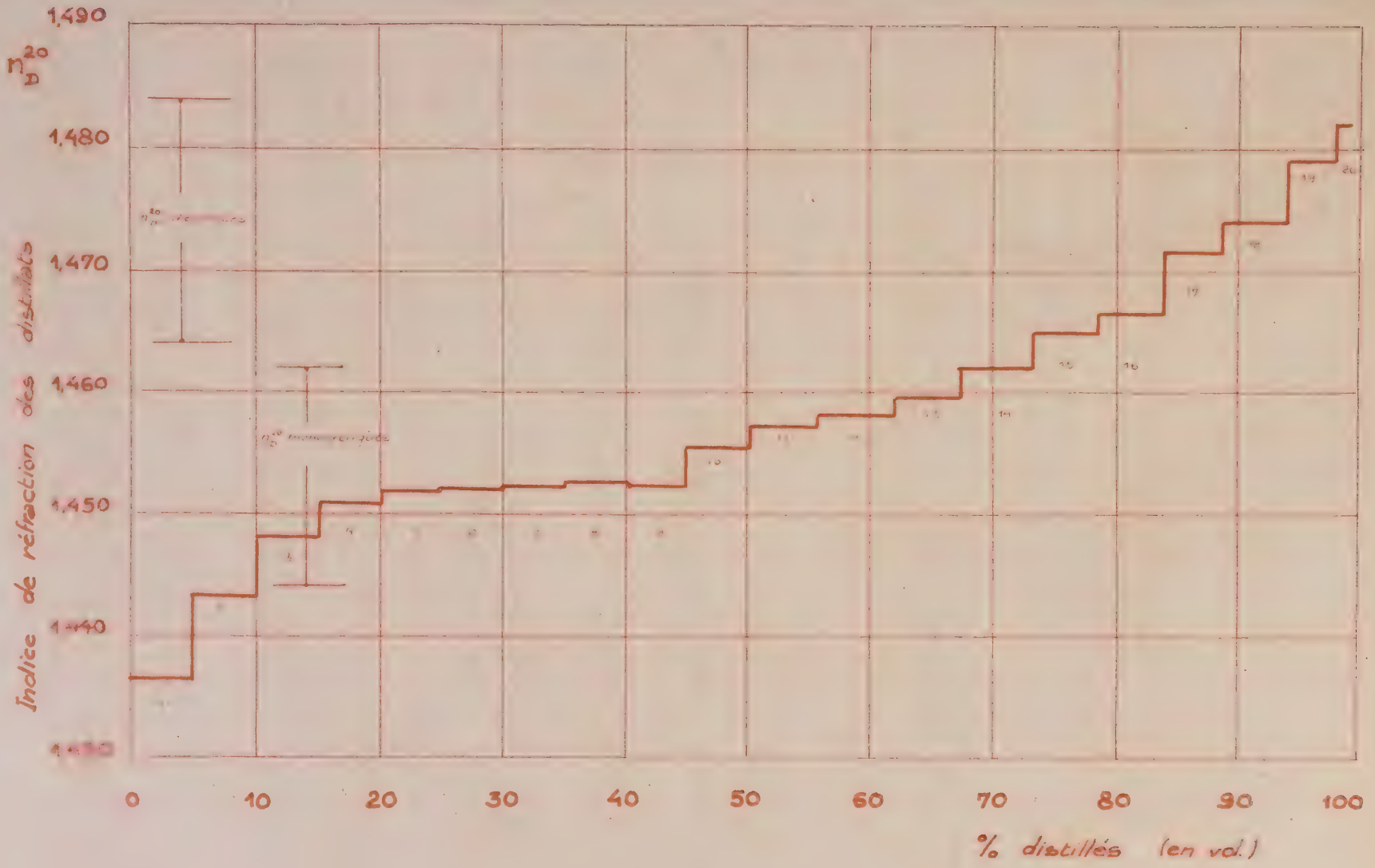
D'ailleurs Mair et Rossini (44) signalent celle-ci comme étant délicate et exigeant plusieurs distillations à l'aide de puissantes colonnes , pour des naphtènes de même point d'ébullition.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

SECTION 3 : DISTILLATION AZEOTROPIQUE D'UNE FRACTION CONTENANT DES AROMATIQUES

Fraction initiale : (E_{25} = 91 - 93 °
(n_D^{20} = 1,4312

Cette fraction est celle contenant le undécane normal. Elle est beaucoup mieux coupée que celles utilisées précédemment.



FRACTION 112,5 – 114°

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE DES NAPHTÈNES

Un mode opératoire identique à celui utilisé dans les séparations entre naphtènes (voir pages 97 - 98) a été suivi.

Efficacité : 54 Pl. Th. environ
Vitesse d'ébullition : 800 cm^3 heure
Vitesse de distillation : 15 cm^3 heure diminuée à 8 cm^3 heure sur la fin
Reflux en hydrocarbures # 30 à 60
Un volume d'aniline de 250 cm^3 a été placé au départ dans le ballon.

Le volume des distillats recueillis a été mesuré dans le tube gradué où nous avons effectué les lavages par l'acide chlorhydrique .

Résultats.

Ils sont schématisés par le graphique page 101 .

En abcisses sont portés les pourcentages des distillats par rapport au volume restant des hydrocarbures.

Ce graphique met en relief une séparation excellente des aromatiques , ainsi qu'une séparation déjà poussée des naphtènes .

Les fractions I à I3 ont un indice inférieur à 1,4200 et représentent 62 % de la charge . Parmi elles , les fractions I à I0 ont un indice supérieur de seulement 0,0016 à celui du undécane normal.

Les fractions 2I à 26 (n = 1,4460 à 1,4705) sont essentiellement naphténiques .

Les fractions intermédiaires entre naphtènes et aromatiques (27 - 28) sont réduites (1,5 % de la charge). Elles sont importantes cependant par rapport aux aromatiques (fractions 29 à 33) qui ne représentent que 6 % de la charge . La taille des intermédiaires est pratiquement fixée ici par le volume libre de la tête de colonne.

On peut noter la séparation se produisant parmi les aromatiques , et celle , beaucoup moins nette entre naphtènes .

Des essais à l'eau de brome montrent que les fractions I à I8 sont exemptes d'oléfines . Elles apparaissent par contre dans les fractions I9 à 24 avec un maximum d'environ 5 % dans la fraction 2I .

FRACTION 91-93° 125 mm Hg

DISTILLATION AZÉOTROPIQUE

La fraction traitée ici contenait peu d'aromatiques (6 - 7 %) et assez peu de naphtènes (15 - 20 %) .

L'indice des fractions de tête obtenues en une distillation est comparable à celui des distillats légers résultant de la distillation azéotropique des fractions privées d'aromatiques (Section 2) après des nombreux tours de distillation .

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

SECTION 4 : CONSIDERATIONS SUR LES SEPARATIONS OBTENUES .

Les résultats de la distillation de la fraction 91 - 93° (25 mm.) sont très satisfaisants si on les compare à divers essais de séparation pratiqués sur le pétrole américain avec des appareils beaucoup plus puissants que ceux utilisés ici.

Par exemple , Mair Rossini et leurs collaborateurs (158) ont coupé la fraction du undécane sous pression de 725 mm.Hg. à l'aide de colonnes de plus de 125 plateaux avec reflux de 125 : 1

La distillation de cette fraction étroite (gamme inférieure à I°) en présence de monoéther méthylique du diéthylèneglycol, avec un reflux global de 130 : 1 dans une colonne de 125 plateaux leur a permis d'obtenir une fraction paraffinique ayant un indice supérieur de 0,0030 à celui du undécane normal . En tête de distillation , ces chercheurs ont signalé la présence de naphtènes .

Nous avons obtenu des résultats au moins comparables aux leurs avec un matériel moins puissant.

En effet , l'efficacité globale de notre distillation sous vide est inférieure à 2 x 38 = 76 Pl.Th. De plus , nous n'avons utilisé qu'un reflux de 50 : 1 . L'efficacité de la colonne lors de la distillation azéotropique est au maximum de 54 Pl. Th. et le reflux total global de 50 environ .

La raison de ceci doit provenir de 2 causes principales :

I°) l'effet du fractionnement préliminaire sous pression réduite , sur la classification des hydrocarbures . Notamment , nous n'avons jamais observé en tête de distillation de fractions d'indice décroissant , chose que Mair et Rossini signalent en plusieurs occasions pour des fractions coupées sous pression normale . De plus par suite du décalage des points d'ébullition , les imperfections de la distillation voient leur effet néfaste très atténué .

2°) la sélectivité de l'aniline vis à vis des naphtènes est peut-être supérieure à celle de l'éther méthylique du diéthylèneglycol.

La méthode que nous avons utilisée , peut donc produire une séparation déjà poussée en un tour de distillation azéotropique, pourvu que la fraction de départ soit suffisamment étroite.

La puissance de l'appareil "A" semble être à peu près le minimum requis pour obtenir des résultats satisfaisants . Des appareils d'efficacité inférieure , tel "A_1" exigent de multiples distillations pour arriver au même résultat . Une séparation, telle que celle obtenue sur les fractions 94 - 95,8° sous 30 mm. est certainement très incomplète .

La séparation isoparaffines - naphtènes est des plus délicates . Il est probable que nous aurions obtenu des résultats un peu inférieurs sur les fractions ne contenant pas les paraffines normales . Ces dernières représentant en effet le maximum de décalage vis à vis des naphtènes, au point de vue points d'ébullition, lors de la distillation préliminaire sous pression réduite .

En ce qui concerne la séparation naphtènes aromatiques , le fractionnement sous pression réduite , bien que tendant à mélanger des naphtènes avec des aromatiques de point d'ébullition inférieur , n'introduit aucune gêne pour la distillation azéotropique .

L'essai sur la fraction 91 - 93° montre que les oléfines se séparent très facilement des paraffines , mais pas des naphtènes .

Il se produit une séparation entre naphtènes et entre aromatiques , mais le faible pourcentage de ces produits dans la fraction 91 - 93° ne nous permet pas de porter un jugement sur ce point .

La fraction 112,5 - 114 nous a montré cependant que la séparation entre naphtènes est très délicate .

En définitive , nous dirons qu'un fractionnement préliminaire sous vide suffisamment poussé facilite énormément les séparations entre les classes d'hydrocarbures , et que l'aniline se montre satisfaisante comme agent azéotropique .

Son recyclage en tête de colonne permet d'éliminer son principal inconvénient : la nécessité de la neutraliser en totalité par un acide , tout en facilitant peut-être légèrement les séparations en augmentant sa concentration dans le liquide de reflux .

VI - PREPARATION DES HYDROCARBURES DEFINIS UTILISES DANS CE TRAVAIL.

La synthèse d'hydrocarbures relativement purs est très délicate . Il est notamment difficile de séparer les hydrocarbures des réactifs , car il y a en général formation d'azéotropes entre ces produits . Ceci peut conduire à des pertes importantes .

1 - HEPTANE ET METHYLCYCLOHEXANE

En vue de la mesure de l'efficacité des appareils (page 51) .

L'obligation d'obtenir des produits suffisamment purs nous a conduit à des rendements assez bas (50 % pour l'heptane , 60 % pour le méthylcyclohexane) .

HEPTANE :

Préparé par hydrogénation de l'heptyne-I sur noir de platine et sans solvant .

$$CH \equiv C\ (CH_2)^4\ CH_2 + 2H_2 \longrightarrow CH_3\ CH_2\ (CH_2)^4\ CH_3$$

L'hydrogénation est sensiblement totale au bout de 4 heures , et la température se maintient à 47° . Un total de 190 g. d'heptyne distillé a été traité en 2 fois en présence de 1 g. de noir de platine.

L'hydrocarbure obtenu a été lavé 4 fois à l'acide sulfurique concentré , à l'eau , puis avec une solution saturée de bicarbonate , et distillé avec une efficacité de 10 plateaux. L'appareil utilisé est une colonne de 14 mm. de diamètre et 30 cm. de hauteur , remplie d'anneaux de toile métallique (maille 80) de I,5 mm. de diamètre . Cette colonne permet le reflux total.

5 fractions ont été coupées

I	E_{760} = 97,5 - 98°	n_D^{20} = 1,3889
2	= 98 - 98,4 - ,5	= 1,3882
3	= 98,4 - ,5	= 1,3880
4	= 98,4 - ,5	= 1,3879 - 80
5	> 98,5	= 1,3882

Les fractions 3 et 4 ont été redistillées après ébullition à reflux sur sodium pendant 3 heures .

Nous avons obtenu ainsi 140 cm^3 d'heptane :

E_{760}	obs : 98,4 - 5°	litt : 98,4°	(228)
n_D^{20}	obs : 1,3878 - 9	litt : 1,3878	(228)

METHYLCYCLOHEXANE :

Préparé par déshydratation de l'ortho méthylcyclohexanol et hydrogénation des méthylcyclohexènes obtenus . Il y a en effet possibilité d'obtenir les isomères :

- méthyl I cyclohexène I
- méthyl I cyclohexène 2

Déshydratation du méthylcyclohexanol .

Une méthode analogue à celle de Dehn et Jackson (234) pour la déshydratation du cyclohexanol a été utilisée :

On chauffe au bain d'huile à 170° un ballon de 1 litre contenant 100 g. d'acide phosphorique , et on ajoute peu à peu 500 g. de méthylcyclohexanol RP , au moyen d'une boule à brôme . Il distille un mélange eau - méthylcyclohexènes passant à 83°,5 que l'on décante et l'hydrocarbure est distillé .

Poids méthylcyclohexènes : 318 g.
rendement : 76 %

Hydrogénation des méthylcyclohexènes .

Effectuée en solution dans l'alcool absolu , en présence de nickel Raney . Celui-ci doit être soigneusement lavé à

l'alcool absolu avant emploi . La moindre quantité d'eau peut provoquer une séparation en 2 phases au cours de l'hydrogénation.

L'alcool est séparé par addition d'un litre de solution aqueuse saturée de NaCl . Après 2 lavages avec 700 cm^3 d'eau , la couche d'hydrocarbure est lavée 6 fois avec 150 cm^3 SO_4H_2 concentré , puis à l'eau et au bicarbonate , et séchée sur Cl_2Ca .

Poids de méthylcyclohexane brut : 284 g.
Rendement : 89 %

Distillation du méthylcyclohexane .

L'appareil utilisé est celui décrit à propos de l'heptane . Après 2 distillations , toutes les fractions bouillant en dessous de 100°,8 et au dessus de 100°,9 ont été rejetées .

méthylcyclohexane obtenu :

E_{760} = obs : 100,8 - 100,9° litt : 100°,9 (228)

n_D^{20} = obs : 1,4231 -2 litt : 1,4232 (228)

2 - PARAFFINES NORMALES

Préparées en vue des mesures sur les azéotropes avec l'aniline (page 55).

Elles ont été retirées d'un pétrole de Merckwiller au moyen de l'urée . Nous avons expliqué , page 22 , que ce produit donne des composés d'insertion avec les paraffines normales .

Un mode opératoire calqué sur celui de Zimmerschied et ses collaborateurs (130) a été utilisé :

On ajoute 340 g. d'urée pulvérisée mouillée de 64 g. de méthanol , dans 950 g. de pétrole , et le mélange est agité pendant 1 heure .
Le produit d'insertion formé est essoré sur buchner de 17 cm et lavé 3 fois avec 200 cm^3 de benzène sec. Il est placé dans un ballon de 2 litres où on ajoute 1,5 litre d'eau . Les paraffines normales sont libérées,

par suite de la dissolution de l'urée , et on les entraine à la vapeur d'eau . On récupère ainsi environ 110 g. de paraffines normales .
Notons que Zimmerschied utilise l'isooctane comme liquide de lavage.

Deux traitements ont été faits sur la fraction I90 - 230 brute du pétrole , et 1 traitement sur une fraction bouillant en dessous de 190° .

Les paraffines obtenues à ces traitements ont été fractionnées à l'aide de l'appareil "B" (44 Pl.Th.) avec un reflux de 50 : I .

Chaque paraffine a été recueillie dans un intervalle de température de 0,2° environ . Toutes les autres fractions ont été classées comme intermédiaires .

Nous avons obtenu de la sorte les paraffines normales du décane au tridécane . La distillation a été arrêtée à 240° , car elle devenait impossible.

Paraffines	$E^{760}_{cor.}$	n^{20}_{D} obs.	n^{20}_{D} litt.	n^{20}_{D} calc.
décane	174	1,4119	1,41203 (144)	1,4119
undécane	197	1,4173-4	1,41727 (144)	1,4173
dodécane	216,5	1,4217	1,4217 (123)	1,4218
tridécane	234	1,4258	1,4250 (235)	1,4257

Les indices calculés sont ceux donnés par la formule de Francis (236) :

$$n^{20}_{D} = 1,4675 - 0,61/n + 0,00027\ n + 0,27/n^{2}$$

où : n = nombre d'atomes de carbone.

3 - DODECANE ET METHYL-I AMYL-2 CYCLOHEXANE

Préparés en vue de leur séparation par distillation

azéotropique (page 60) .

N-DODECANE :

a) Une quantité importante a été préparée à partir de l'alcool laurique :

$CH_3 (CH_2)^{10} CH_2OH + BrH \longrightarrow CH_3 (CH_2)^{10} CH_2Br$

$CH_3 (CH_2)^{10} CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_3 (CH_2)^{10} CH_2MgBr$

$CH_3 (CH_2)^{10} CH_2MgBr + H_2O \longrightarrow CH_3 (CH_2)^{10} CH_3 + MgBrOH$

L'alcool laurique a été distillé 2 fois au moyen d'une colonne de 10 Pl.Th. Nous avons recueilli la fraction 144 - 146° sous 16,5 mm.Hg.

PF alcool obtenu = 23°6 (litt : 22°6, 24°)

L'alcool laurique a été transformé en bromure de dodécyle par la méthode acide bromhydrique -acide sulfurique (237) :

On porte à reflux pendant 6 heures le mélange suivant:

BrH à 48 % : 350 g.
SO_4H_2 conc.: 110 g. (60 cm^3)
alcool laurique: 200 g.

Après lavage du produit de réaction par SO_4H_2 concentré pour éliminer l'alcool restant , à l'eau bicarbonatée , puis à l'eau , le bromure est fractionné au ballon Vigreux :

$E_{18,5}$ = 150 - 152° Rendement 77 %

Nous avons préparé le bromure de dodécylmagnésium en ajoutant en 2 heures 30 , un mélange de 132 g. de bromure de dodécyle et de 150 cm^3 d'éther anhydre sur 21 g. de magnésium recouvert de 40 cm^3 d'éther . La réaction a été complètée par un chauffage à la lampe pendant 30 minutes.

Après hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique , lavage à l'eau et séchage sur CO K_2 , le dodécane est récupéré par évaporation de l'éther , et distillé sous vide (10 Pl.Th.)

E_{30} = 113 - 113,5°

Rendement 84 % D_4^{20} = 0,7492

b) Une autre quantité a été préparée à partir de l'alcool hexylique :

$$CH_3 (CH_2)^4 CH_2OH + BrH \longrightarrow CH_3 (CH_2)^4 CH_2Br$$

$$2\ CH_3 (CH_2)^4 CH_2Br + 2\ Na \longrightarrow 2\ BrNa + CH_2 (CH_2)^{10} CH_3$$

La méthode utilisée pour préparer le bromure d'hexyle est identique à celle suivie pour le bromure de dodécyle .

Réactifs : (alcool hexylique E = 153 - 154,5 167 g.
(BrH à 48 % 406 g.
(SO_4H_2 concentré 129 g. (70 cm^3).

Toutefois , après le lavage à l'acide sulfurique , les sulfates acides d'alcoyle formés ont été éliminés par neutralisation à l'ammoniaque et 2 lavages à l'alcool méthylique à 50 %.

Bromure d'hexyle : E_{745} = 151 - 152° rendement 79 %

Pour préparer le dodécane , nous avons ajouté par petites portions et en agitant 210 g. de bromure d'hexyle (1,27 mole) à 59 g. (2,54 atomes) de sodium placés dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant . Lorsque la réaction spontanée a été terminée , nous avons chauffé l'ensemble à I00° pendant 1/4 d'heure.

Après 1 heure de repos, le sodium a été détruit par addition lente de 150 cm^3 d'alcool à 95° GL, puis de 100 cm^3 d'alcool à 50 %, et enfin de 100 cm^3 d'eau , et la masse chauffée à reflux pendant 2 heures 1/2 .

Nous avons laissé le mélange au repos pendant une nuit après addition de 1500 cm^3 d'eau , afin que le dodécane se sépare .

La couche supérieure séparée a été soumise aux opérations suivantes :

- 1 lavage avec 200 cm^3 d'eau
- 5 lavages avec 50 cm^3 SO_4H_2 concentré
- 2 lavages avec 50 cm^3 d'eau

- 1 lavage avec solution à 10 % CO_3Na_2
- 2 lavages avec 50 cm^3 d'eau

Par distillation avec la petite colonne à anneaux métalliques (10 Pl.Th.), le dodécane a été obtenu :

E_{30} = 113 - 114

D_4^{20} = 0,7493

Rendement 67 %

c) Le dodécane préparé par chacune des méthodes ci-dessus contenait encore des oléfines .

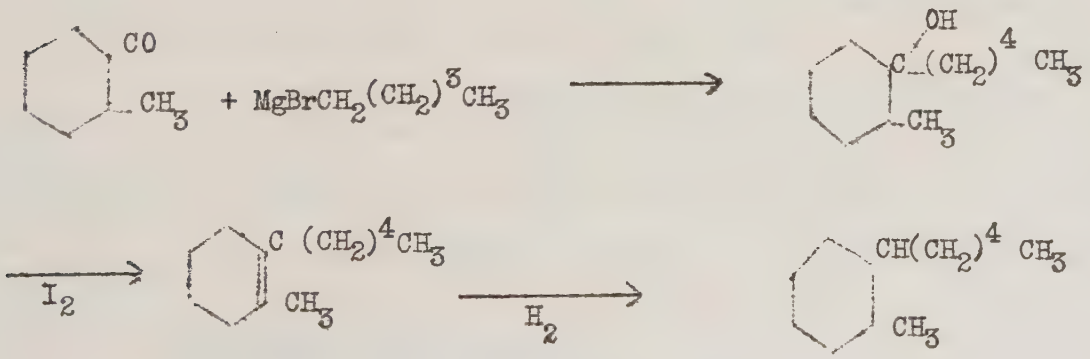
Celles-ci ont été séparées par distillation avec l'aniline à l'aide de l'appareil "A" . Sur une charge de 284 cm^3, nous avons écarté 36 cm^3 de queues , contenant les oléfines .

Le dodécane obtenu a les constantes :

D_4^{20} = 0,7488 n_D^{20} = 1,4216

METHYL-1 AMYL-2 CYCLOHEXANE .

Cet hydrocarbure a été préparé par Signaigo et Cramer (238), d'après le schéma :



Nous avons utilisé cette méthode.

Préparation du méthyl-2 amyl-1 cyclohexanol I .

Réactifs	Théorie	Pratique
Bromure d'amyle	377,5 g. (2,5 moles)	438 g. (2,9 moles)
Magnésium	60 g. (2,5 atomes)	69 g. (2,9 atomes)
Ortho méthyl-cyclohexanone	280 g. (2,5 moles)	280 g. (2,5 moles)
Ether anhydre	0	I000 cm^3

Le bromure d'amyle magnésium est préparé d'abord en ajoutant peu à peu le bromure d'amyle mélangé de 500 cm^3 d'éther au magnésium recouvert de 200 cm^3 d'éther .

La solution magnésienne est alors refroidie à - 5° , et la méthylcyclohexanone mélangée de 300 cm^3 d'éther est ajoutée en agitant à une vitesse telle que la température ne dépasse jamais 5° . Cette opération demande environ 6 heures.

L'alcool tertiaire est récupéré après hydrolyse de façon conventionnelle et distillé.

E_3 = 89 - 93° ; 303 g. ; Rendement : 66 %

Déshydratation de l'alcool tertiaire.

L'alcool est distillé sous pression normale en présence d'iode (0,2 g.). Le distillat obtenu est séparé par décantation , et l'hydrocarbure éthylénique est lavé 3 fois avec une solution saturée de bisulfite pour éliminer l'iode libre .

Une ébullition à reflux sur sodium pendant 2 heures 30, suivie d'une distillation , élimine l'iode combiné .

méthylamylcyclohexène : E_{30} = 112,5 - 114,5° ; 223 g. ;

Rendement : 92 %

Hydrogénation du cyclène .

Deux essais à pression normale , l'un en présence de nickel Raney et l'autre de platine , ne nous ont conduits qu'à l'absorption de 40 % de l'hydrogène théorique . Ceci est peut-être dû à la présence du méthyl-I amyl 2 cyclohexène-2 ; le produit principal étant celui signalé par Signaigo et Cramer:

le méthyl-I amyl-2 cyclohexène-I . Ce dernier est plus difficilement hydrogénable que son isomère car sa double liaison est entre deux carbones tertiaires.

Nous avons tenté de séparer le cyclane des cyclènes restants par distillation en présence d'aniline . Nous n'avons pas obtenu de séparation satisfaisante .

Le mélange d'hydrocarbures a été hydrogéné sous pression en présence de nickel Raney et en solution dans l'alcool absolu , la pression initiale de l'hydrogène étant de I00 kg./cm^2 .

Après distillation de l'alcool , l'hydrocatbure contient encore environ I5 % d'éthyléniques , d'après un indice de brôme. Ceux-ci ont été éliminés par 6 lavages à l'acide sulfurique concentré et distillation de l'hydrocarbure restant avec l'aniline dans l'appareil "A".

Le méthylamylcyclohexane a été recueilli ensuite par 3 fractionnements d'efficacité égale à I0 Pl.Th. :

		observé	litt. (238)
Méthyl-I amyl-2 cyclohexane	E_{760}	= 216 - 218,5°	215,8 - 219,1°
	n_D^{20}	= 1,4489	1,4487
	D_4^{20}	= 0,8144	0,8145

4 - TETRALINE ET ETHYL-3 DECANE

Ces produits ont été préparés en vue de leur séparation par distillation azéotropique. (page 65)

TETRALINE.

200 cm^3 de tétraline commerciale ont été distillés dans le petit appareil précédent . Nous avons coupé 3 fractions:

I	202 - 206°
2	206 - 207°
3	207 - 207,5°

La 3ème fraction (125 cm^3) a été distillée avec 250 cm^3 d'aniline dans l'appareil "A" (38 Pl. Th.) jusqu'à ce que l'indice des hydrocarbures distillés n'augmente plus.

Une fraction de 4 cm^3 a été recueillie en tête et possédait un indice de 1,5374 . Après distillation ultérieure de 3 cm^3 d'hydrocarbure l'indice a atteint une valeur de 1,5419 qui est restée constante pour 2 autres distillats de 1 cm^3 chacun.

La distillation a été arrêtée , et la tétraline récupérée de la charge du ballon par acidification et entraînement à la vapeur . L'hydrocarbure ainsi récupéré nous a fourni par fractionnement un distillat :

$E_{760} = 207,5°$ $n_D^{20} = 1,5419$ litt (163) : 1,54135 207,57°

ETHYL-3 DECANE .

La méthode utilisée est celle de Pétrov , Pavlov et Makarov (239) :

caprylate d'éthyle $\xrightarrow{BrMgC_2H_5}$ éthyl-3 décanol-3

$\xrightarrow{-H_2O}$ éthyl-3 décène $\xrightarrow{+H_2}$ éthyl-3 décane

Préparation du caprylate d'éthyle .

$$CH_3 (CH_2)^6 COOH + C_2H_5 OH \longrightarrow CH_3 (CH_2)^6 COOC_2H_5 + H_2O$$

Un mélange de 300 g. d'alcool à 95° (6 molés) et de 150 g. d'acide sulfurique est mis en contact avec 576 g. (4 moles) d'acide caprylique dissous dans 500 cm^3 de benzène et l'ensemble est chauffé à reflux pendant 3 heures .

La couche benzènique est séparée ensuite par décantation et lavée avec 300 cm^3 d'eau . Le benzène est séparé par distillation et entraine l'eau qui se trouve en suspension .

Après distillation :

caprylate d'éthyle : $E_{20} = 97,5 - 100°$; 628 g. Rendement 91,2 %

Préparation de l'éthyl-3 décanol-3

$$CH_3(CH_2)^6COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow CH_3(CH_2)^6-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}}-C_2H_5 + C_2H_5OMgBr$$

Le bromure d'éthyl magnésium est préparé de façon conventionnelle à partir de 327 g. (3 moles) de bromure d'éthyle et de 75 g. (3,1 atomes) de magnésium . Après réaction complète le caprylate d'éthyle (172 g. 1 mole) est ajouté en 1 heure 30 .

La masse est hydrolysée , et l'alcool récupéré de façon habituelle.

E_3 = 88 - 91° Rendement : 95 % (par rapport au caprylate d'éthyle)

Déshydratation de l'éthyl-3 décanol-3 .

Nous avons suivi un mode opératoire identique à celui utilisé pour la déshydratation du méthyl-1 amyl-2 cyclohexanol-2 (page 112) .

D'après Pétrov (239), l'hydrocarbure éthylénique qui se forme serait l'éthyl-3 décène-4 .

Hydrogénation de l'éthyl-3 décène .

Effectuée en présence de nickel Raney et en solution alcoolique . La quantité théorique est absorbée en 9 heures . Après l'opération l'hydrocarbure est récupéré par filtration et distillation . Les éthyléniques restants ont été éliminés par 6 lavages à l'acide sulfurique concentré, et distillation en présence d'aniline dans l'appareil "A".

La distillation sous pression ordinaire nous a conduits à l'éthyl-3 décane :

E_{760} cor : 208,7 - 209° n_D^{20} = 1,4246 (cal : 1,4246)

litt. E : 201,5 - 202,5° n_D^{17} = 1,424 (239)

La valeur calculée de l'indice est celle donnée par la

formule de Francis (236) :

$$n_D^{20} = 1,4670 - 0,57/n + 0,00027\ n + 0,27/n^2$$

où n = nombre d'atomes de carbone , cette formule étant valable pour la série des éthyl-3 paraffines.

En plus de la séparation des petites quantités d'oléfines , la distillation en présence d'aniline lors de la purification des hydrocarbures préparés ci-dessus , nous a permis d'éliminer les composés polaires souillant les hydrocarbures.

REFERENCES

I FD ROSSINI - Ind Eng Chem Anal Ed - 20 : II0 (I948)

2 FD ROSSINI, BJ MAIR & AR GLASGOW - Record Chem Progress - I0 : I2I-6 (I949)

3 C SCHORLEMMER - Ann - I27: 3II (I863) , I36: 257 (I865) - Ann Chem und Pharm - I44: I86 (I867)

4 S YOUNG - J Chem Soc London - 73: 905, 922 (I898)

5 J PELOUZE & A CAHOURS - C R Acad Sci - 54: I24I (I862), 56: 505 (I863), 57: 62 (I863)

6 CF MABERY - Proc Am Acad Arts Sci - 3I: I, 34, 56 (I894 ; 36: 26I (I90I) - Am Chem Jour - I8:230 (I896), 2I: I65 (I902)

CF MABERY & E HUDSON - Am Chem Jour - I8: 245, 255, 4I9 (I897) - J Soc Chem Ind - I9: 502 (I900)

7 WARREN & MULLER - Proc Roy Soc - 8: 22I (I856)- J Chem Soc - I5: 4I (I862)

CM WARREN - Proc Am Acad.Arts Sci - 27 : 56 (I89I)

8 W MARKOWNIKOW - Ber Deutsch Chem Ges - I6 B: I873 (I883),- Ann - 234: 97 (I886)

9 G LEMOINE - Bull Soc Chim - I: 4I, I6I (I884)

I0 Références citées dans : ENGLER HOFER - Das Erdöl I: 242 Herzel Leipzig I9I3

II PETERS - Ind Eng Chem - I4: 476 (I922)

I2 MR FENSKE - Ind Eng Chem - 24: 482 (I932)

I3 J LEWIS - Ind Eng Chem - I4: 492 (I922)

I4 Mc CABE & THIELE - Ind Eng Chem - I7: 605 (I925)

I5 SMOKER - Trans Am Inst Chem Engrs - 34: I65, 583 (I938)

I6 A ROSE - Ind Eng Chem - 33: 684 (I94I)

I7 A ROSE - Ind Eng Chem - 33: 594 (I94I)

I8 A ROSE, WILLIAMS & PREVOST - Ind Eng Chem - 42: I876 (I950)

I9 JR BOWMAN & RC BRIANT - Ind Eng Chem - 39: 745 (I947)

20 CHILTON & COLBURN - Ind Eng Chem - 27: 255, 904 (I935)

2I ES BYRON , JR BOWMAN & J COULL - Ind Eng Chem - 43 : I002 (I950)

22 DISTILLATION - (Technique of organic Chemistry - Vol IV) Arnold Weissberger Ed New York I95I

23 WJ PODBIELNIAK - Ind Eng Chem Anal Ed - 3: I77 (I93I) ; 5: II9 (I933) ; I3: 639 (I94I)

24 WJ PODBIELNIAK - USAP 2.275.648 & 2.342.366

25 WJ PODBIELNIAK - Ref Nat Gasoline Manfr - 8 N°3: 55 (I929) Analytical Distillation and its Application to the Petroleum Industry - WJ Podbielniak Chicago

26 STARR & LANE - Anal Chem - 2I: 572 (I949)

27 MR FENSKE, CO TONGBERG & JE NICKELS - Ind Eng Chem- 29: 70 (I937) et références citées

28 MR FENSKE, CO TONGBERG & D QUIGGLE - Ind Eng Chem - 24: 542 (I932)

29 RM GOODING, NG ADAMS & HT RALL - Ind Eng Chem Anal Ed - I8: 2 (I946)
RM GOODING, SCHWARZ & BH ECCLESTON - Ind Eng Chem - 40 : 2I66 (I948)

30 STAIR , TILTON & HOCKBERGER - Ind Eng Chem - 39: I95 (I947)

3I J GRISWOLD & CP VAN BERG - Ind Eng Chem - 38: I70 (I946)

32 HC RAMPTON - Anal Chem - 2I: I377 (I949)

33 SS KURTZ , IM MILLS, CC MARTIN , WT HARWEY & RM LIPKIN - Anal Chem - I9: I75 (I947)

34 RF ROBEY & EK WIESE - Anal Chem - 20: 926 (I948)

35 G STERN - Reichsamt Wirtschaftsausbau Prüf Nr 43: I5, 56 (I940)

36 MF BELL - Anal Chem - 22: I005 (I950)

37 AF FORZIATI, CB WILLINGHAM, BJ MAIR & FD ROSSINI - J Research Natl Bur Standards - 32: II (I944)

38 AR GLASGOW, AJ STREIFF, CB WILLINGHAM & FD ROSSINI - J Research Natl Bur Standards - 38: 537 (I947)

39 H GROSSE-OETRINGHAUSS - Erdöl u Kohle - I: 273-80 (I948) Oel Kohle Erdöel Teer - I5: 59I (I939)

40 HUFFERD & KRAUTZ - Ind Eng Chem - 33: I455 (I94I)
L STEFFENS & P HEATH - Ind Eng Chem Anal Ed - I6: 525 (I944)
VC SMITH, AL GLASEBROOK, CB BEGERMAN & WG LEWELL - Ind Eng Chem Anal Ed - I7: 47 (I945)

4I CB WILLINGHAM & FD ROSSINI - J Research Nalt Bur Standards - 37: I5 (I946)

42 A ROSE - Anal Chem - 2I: 8I (I949; 22: 59 (I950); 23: 38 (I95I)

43 H LEVIN - Anal Chem - 2I: 249 (I949); 22: 240 (I950); 23: 23I (I95I)

44 BJ MAIR, AR GLASGOW & FD ROSSINI - J Research Natl Bur Standards - 27: 39 (I94I)

45 J GRISWOLD, D ANDRES, CF VAN BERG & JE KASCH - Ind Eng Chem - 38: 65 (I946)

46 M BENEDICT & L RUBIN - Trans Am Inst Chem Engrs - 4I: 355 (I945)

47 AP COLBURN & EM SCHOENBORN - id. - 4I: 42I (I945)

48 OL UPDIKE, WM LANGDON & DB KEYES - id - 4I: 7I7 (I945)

49 AW FRANCIS - Ind Eng Chem - 36: 764 (I944); 36:I096 (I944)

50 DRICKAMER & HUMMEL - Trans Am Inst Chem Engrs -4I: 607 (I945)

5I HAPPEL, CORNELL, EASTMAN, FOWLE, PORTER & SCHUTTE - id - 42: I89 (I946)

52 CS CARLSON - Chem Eng Ph D Thesis - Pa State Collège Août I939

53 SCHUBERT - id - Août I94I

54 RS DICKS & CS CARLSON - Trans Am Inst Chem Engrs - 4I: 789 (I945)

55 MR FENSKE, CS CARLSON & D QUIGGLE - Ind Eng Chem - 39: I323 (I947)

56 DUNN, MILLAR, PIEROTTI, SHIRAS & SOUDERS - Trans Am Inst Chem Engrs - 4I: 63I (I945)

57 DRICKAMER , BROWN & WHITE - id - 4I: 555 (I945)

58 J GRISWOLD & CF VAN BERG - Ind Eng Chem - 38: I70 (I946)

59 J GRISWOLD & JE WALKEY - id - 4I: 62I (I949)

60 J GRISWOLD, MORRIS & CF VAN BERG - id - 36: III9 (I944)
WT KNOX, RL WEEKS, HJ HIBSHMAN & JH MAC ATEER - id - 39: I573 (I947)

6I KA VARTERESSIAN & MR FENSKE - id - 28:928 (I936)

62 id - id - 29:27I (I937)

63 MR CANNON & MR FENSKE - id - 28: I035 (I936)

64 AS SMITH & JE FUNK - Trans Am Inst Chem Engrs - 40: 2II (I944)

65 TG HUNTER & T BROWN - Ind Eng Chem - 39: I343 (I947)

66 RT LESLIE - J Research Natl Bur Standards - 8: 59I (I932)

67 JA MOY - Ind Chemist - 24: 433 (I948)

68 P OBERGFELL - Petrol Process - 4: 660 (I949)

69 R ROSEN - Standard Oil Develop Co- USAP 2.363.263- 2I Nov I944

70 B KINBALL - Sinclair Refining Co - USAP 2.4I0.I66 - 29 Oct I946

7I M PIER & A ERSENHUT - IG Farben Ind - EP 458.I89 - 4 Jan I937
DRP 72I.22I - 23 Avr I942

72 E SWEEP - N V Bataafsche Petrol Maatsch - B Holl 63007 - I5 Avr I949

73 A HOLMES & HJ HIBSHMAN - Standard Oil Develop Co- USAP 2.3I5.057 - 30 Mars I943

74 RE BURK - Standard Oil Co- USAP 2.343.744 - 7 Mars I944

75 JB ARNOLD & HV ATWELL - Texas Co - USAP 2.40I.852 - II Juin I946

76 WJD VAN DICK - Shell Develop Co - USAP 2.20I.549 - 2I Mai I940

77 STANDARD OIL DEVELOP CO - EP 456.958 - I8 Nov I936

78 AS SMITH - Blaw Knox Co - USAP 2.444.582 - 6 Juil I948

79 EL DURRUM - Shell Develop Co - USAP 2.407.820 - I7 Sept I946

80 SHELL DEVELOP CO- EP 602.27I - 24 Mai I948

8I BG GILLESPIE - Standard Oil Develop Co - USAP 2.250.579 - 29 Juil I94I

82 DC BOND & M SAVOY - Pure Oil Co- USAP 2.428.695 - 7 Oct I947

83 JD WILLON & VAN DYCK - Shell Develop Co - USAP 2.023.375 - 3 dec I935

84 STANDARD OIL DEVELOP CO & ROHM et HAAS CO - EP 607.945 - 8 sep I948

85 JH BOYD Jr - Du Pont de Nemours & Co - USAP 2.I83.852 - I9 dec I940

86 SW FERRIS - Atlantic Refining Co- USAP 2.062.872 - I Déc I937

87 A MAC KENNIS - Union Oil Co - USAP 2.44I.827 - I8 mai I948

88 CE ANDREWS & MR FENSKE - Rohm & Haas Co - USAP 2.20I.82I - 2I mai I940

89 NGUYEN KUANG TRINH - Thèse Paris I943

90 HJ HIBSHMAN - Ind Eng Chem - 4I: 2369 (I949)

9I J GRISWOLD , CF VAN BERG & JE KASCH - id - 35: 854 (I943)

92 DT DAY, JE GILPIN & MP CRAM - Bull 365 US Geological Survey (I908)

93 B TARASOV - Azerbaidzhanskoe Neftyance Khozyaistvo - I N° I0: 47 (I926)

94 H HOFMEIER & H MEINER - Z Angew Chem - 46: 229 (I933)

95 BJ MAIR & JD WHITE - J Research Natl Bur Standards - I5: 5I (I935)

96 BJ MAIR & AF FORZIATI - id - 32: I5I (I944)
BJ MAIR - id - 34: 435 (I945)

97 BJ MAIR , AJ SWEETMAN & FD ROSSINI - Ind Eng Chem - 4I: 2225 (I949)

98 GU DINNEEN, CW BARLEY, JR SMITH & JS BALL - Anal Chem - I9: 992 (I947)

99 AL CONRAD - Anal Chem - 20 : 725 (I948)

I00 Anal Chem - 22: I4I9 (I950)

I0I MR LIPKIN - Anal Chem - 20: I30-4 (I948)
MR LIPKIN, CC MARTIN, WA HOFFECKER - II3eme Meeting Am Chem Soc Chicago I948

I02 RJ CIERC, CB KINCANNON & TR WIER - Anal Chem -22: 864 (I950)

I03 AE HIRSCHLER & S AMON - Ind Eng Chem - 39: I585 (I947)

I04 BJ MAIR & FD ROSSINI - Ind Eng Chem - 39: I073 (I947)

I05 DF FINK, RW LEWIS & FT WEISS - Anal Chem - 22: 850 (I950); 22: 885 (I950)

I06 GW NEDERBRAGT & JJ DE JONG - Rec Trav Chim. 65: 83I (I946)

I07 GH BURREL & LV GUILD - Burrel Technical Supply Co - USAP 2.399.095 - 23 avr I946

I08 STANDARD OIL DEVELOP CO - EP 598.238 - I3 fev I948

I09 MR LIPKIN - USAP 2.398.I0I - 9 avr I946; US Reissue 230.005 - 8 juin I948

II0 KK KEARBY - Jasco Inc - USAP 2.384.3II - 4 sept I945

III BJ MAIR , JW WESTHAVER & FD ROSSINI - Ind Eng Chem - 42:I279 I950

II2 S EAGLE & JW SCOTT - Ind Eng Chem - 42: I287 (I950)

II3 BJ MAIR - Ind Eng Chem - 42: I355 (I950)

II4 MM HICKS-BRUUN & JH BRUUN - J Research Natl Bur Standards - 8: 525 (I932)

II5 id - 8: 432 (I932)

II6 RT LESLIE - id - I0: 609 (I933)

II7 JH BRUUN & MM HICKS-BRUUN - id - 8: 583 (I932)

II8 BJ MAIR & ST SCHICKTANZ - id - II: 665 (I933) ; I0: 639 (I933)

II9 JD WHITE & FW ROSE Jr- id - I3: 799 (I934)

I20 JG ASTON & SVR MASTRANGELO - Anal Chem - 22: 637 (I950)

I2I WF SEYER & RD WALHER - J Am Chem Soc - 60: 2I25-8 (I938)

I22 HM WEIR - United Gas Improv Co - USAP 2.4I3.674 - 3I Déc.I946

I23 BJ MAIR & AJ STREIFF - J Research Natl Bur Standards - 24: 395 (I940)

I24 JW COOK, N PEROY & J ROBERTSON - J Soc Chem Ind - 64: 26 (I945)

I25 BJ MAIR & ST SCHICKTANZ - J Research Natl Bur Standards - I5 : 557 (I935)

I26 AJ STREIFF & FD ROSSINI - id - 32: I85 (I944)

I27 F BENGEN - DRP Applic OZ I2438 (I940)

I28 W SCHLENK - Ann der Chem - 565: 204 (I949)

I29 O REDLICH, CM CABLE, AK DUNLOP & RW MILLAR - J Am Chem Soc - p 4I53 (I950)

I30 ZIMMERSCHIED , DINERSTEIN & WEITKAMP - Ind Eng Chem - 42: I300 (I950)

I3I AE ROBERTSON - Standard Oil Develop Co - USAP 2.475.990 - I2 juil I949

I32 HM MULANY & ER WATSON - J Soc Chem Ind - 43: 3I0 T (I924)

I33 R ROSS & JP LEATHER - Analyst - 3I: 284 (I906)

I34 Le Moniteur Scientifique - p 69I (I888)

I35 ST SCHICKTANZ, JH BRUUN & RT LESLIE - J Research Natl Bur Standards - 6: 363 (I93I)

I36 E CARRIERE & H BONNET - "Recherches sur la constitution des Pétroles et Gasoils" Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air
G EGGLOF & MORRELL - Ind Eng Chem - I8: 354 (I926)

I37 ION GAVAT & ION IRIMESCU - Ber Deutsch Chem Ges - 74 B: I8I2-I7 (I94I); 75 B: 820-6 (I942)

I38 SF BIRCH WS NORRIS - J Chem Soc - p 2545 (I926)
S TARAKI & J YAMAMOTO - J Chem Ind Japan - 34: 247 (I93I)
T COXING - Petroleum Z - 3I N° 4I: 5 (I935); 34 N°I6: 3 (I938)

I39 A SCHULZE - Phillips Petroleum Co - USAP 2.336.643 - I4 déc I944

I40 JA PATTERSON - Standard Oil Develop Co- USAP 2.39I.I02 - I8 déc.I945

I4I C BERG & FD PARKER - Anal Chem - 20: 456 (I948)

I42 EG BADEN - Cities Service Oil Co - USAP 2.375.464 -8 Mai I945

I43 O ASCHAN - Ber Deutsch Chem Ges - 3I: I80I (I898)

I44 AF SHEPARD, AL HENNE & T MIDGLEY - Ind Eng Chem -22: 356 (I930); 53: I948 (I93I)

I45 W LEITHE - Anal Chem - 23: 493 (I95I)

I46 T REIS – Revue de l'Institut Français du Pétrole – N°I2 : 387 (I950)

I47 EW WASHBURN – Ind Eng Chem– 25: 89I (I933); 22: 985 (I930)

I48 EW WASHBURN , JH BRUUN & MM HICKS – J Research Natl Bur Standards – 2: 469 (I929)

I49 JD WHITE & FW ROSE – id – 7: 907 (I93I)

I50 JH BRUUN & ST SCHICKTANZ – id – 7: 85I (I93I)

I5I ST SCHICKTANZ – id – II: 89 (I933)

I52 JH BRUUN & MM HICKS-BRUUN – id – 7: 607 (I93I)

I53 RT LESLIE & ST SCHICKTANZ – id – 6: 377 (I93I)

I54 RT LESLIE – id 8: 59I (I932)

I55 JD WHITE & FW ROSE – id – 9: 7II (I932)

I56 JH BRUUN & MM HICKS-BRUUN – id – 5: 933 (I930)

I57 FW ROSE & JD WHITE – id –2I: I5I (I938); 2I: I67 (I938)

I58 MB EPSTEIN, BJ MAIR, CB WILLINGHAM & FD ROSSINI – id – 42: I39 (I949)

I59 JD WHITE & FW ROSE – id – I5: I5I (I935); I7:943 (I936)

I60 JD WHITE & AR GLASGOW – id – I9: 423 (I937)

I6I SCHICKTANZ ST – id – I8: I29 (I937)

I62 AR GLASGOW – id –24: 509 (I940)

I63 BJ MAIR & AJ STREIFF – id – 27: 343 (I94I)

I64 RT LESLIE & JD WHITE – id – I5: 2II (I935)

I65 BJ MAIR & ST SCHICKTANZ – id – I7: 909 (I936)

I66 BJ MAIR & CB WILLINGHAM – id – I7: 923 (I936)

I67 id – id – 2I: 535 (I938)

I68 BJ MAIR, CB WILLINGHAM & AJ STREIFF – id – 2I: 565 (I938)

I69 M MIZUTA – J Soc Chem Ind Japan – 39 suppl: 3II-I2 (I936)

I70 EWELL, HARRISON & BERG – Ind Eng Chem – 36: 87I (I944)

I7I EA COULSON & EF HERINGTON – J Chem Soc – p 597 (I947)

I72 LH HORSLEY – Anal Chem – I9: 603-9 (I947)

I73 H SKOLNIK – Ind Eng Chem – 40: 442 (I948)

I74 MEISNNER & GREENSFIELD – id – 40: 438 (I948)

I75 M LECAT – Ann Soc Scient Bruxelles –48 B: I05 (I928); 49 B: 28 (I929); 49 I B: II9 (I929); 62 I: 55 (I948)

I76 LH HORSLEY – Anal Chem – I9: 508-593 (I947); 2I:83I-73 (I949)

I77 RB BISHOP & WI DENTON – Ind Eng Chem – 42: 883 (I950)

I78 M LECAT – Ann Soc Scient Bruxelles – 73 I: 58 (I949)

I79 RF MARSCHNER & WP CROPPER – Ind Eng Chem – 38: 262 (I946)

I80 JM HARRISON & L BERG – id – 38: II7 (I946)

I8I J GRISWOLD & EE LUDWIG – id – 35: II7 (I943)

I82 SF BIRCH & HABESHAN – Anglo Iranian Oil Co – EP 606.797 20 août I948

I83 RF MARSCHNER & WP CROPPER – Ind Eng Chem – 4I: I357 (I949)

I84 NG ADAMS & DM RICHARDSON – Anal Chem – 23: I29 (I95I)

I85 DH DISTY & AF FIDLER – Ind Eng Chem – 4I: 2727 (I949); 43: 905 (I95I)

I86 MP MATUSZAK & FE FREY – Ind Eng Chem Anal Ed – 9: III (I937)

I87 CO TONGBERG & F JOHNSTON - Ind Eng Chem - 25: 733 (I933)

I88 AR GLASGOW - "Current Investigation on that fraction of Petroleum boiling between I62 and I77° C" API RP 6

I89 EA COULSON, EC HOLT & A SLEVEN - J Soc Chem Ind - 62: 333 (I943)

I90 GR LAKE - Union Oil Co - USAP 2.375.478 - 8 mai I945

I9I id - USAP 2.406.695 - 27 aout I946

I92 HC REED & BM HOLT - Union Oil Co - USAP 2.4I3.245 - 24 déc I946

I93 GR LAKE - Trans Am Inst Chem Engrs - 4I: 327 (I945)

I94 GA DUMMET & ST RALPH - Aluminium Plant Vessel Co- EP 572.297 2 Oct I945

I95 id - USAP 2.4I7.355 - II mars I947

I96 id - USAP 2.450.38I - 28 sept I948

I97 HM SPIERS - Woodall Duckham (I920) Ltd - EP 536.I72- 6 mai I94I

I98 id - EP 569.405 - 23 mai I945

I99 id - EP 580.I08 - 27 aout I946

200 JW LATCHUM & JS CANNON - Phillips Petroleum Co - USAP 2.434.322 I3 janv I948

20I CR CLARK - Allied Chemical & Dye Corp - USAP 2.385.6I0 - 25 sept I945

202 WJ CHADDER - Kopper's Co - USAP 2.4I6.377 - 25 Févr.I947

203 SP MILLER- Allied Chemical & Dye Corp - Can P 45I.985 - I9 oct I948

204 STANDARD OIL DEVELOP CO- EP 593.463 - II oct I947

205 RM DEANESLY - Shell Develop Co- USAP 2.290.636 - 2I juil I942

206 HK SUTHERLAND - Shell Develop Co- USAP 2.290.654 - 2I Juil I942

207 J GRISWOLD & RH BOWDEN - Ind Eng Chem - 38: 509 (I946)

208 W ENGS, SN WICK & RN ROBERTS - Shell Develop Co- USAP 2.4I4.639 - 2I janv I947

209 JH PATTERSON - Standard Oil Develop Co - USAP 2.407.997 - 24 sept I946

2I0 GL AHRENS - Standard Oil Develop Co - USAP 2.459.403 - I8 janv I949

2II TW EVANS, RC MORRIS, EC SHOKUL - Shell Develop Co- USAP 2.408.922 - 8 oct I946

2I2 CE WALLERY - Phillips Petroleum Co - USAP 2.382.II9 - I4 aout I945

2I3 HS NUTTING & LH HORSLEY - Dow Chemical Co - USAP 2.408.947 - 29 oct I946

2I4 L BERG, JM HARRISON & CW MONTGOMERY - Ind Eng Chem- 38: II49 (I946)

2I5 WJ BLOOMER - USAP 2.380.0I9 - (I945)

2I6 id - USAP 2.38I.996 - (I945)

2I7 G NOTTA - USAP 2.308.229 - (I943)

2I8 WJ BLOOMER - USAP 2.398.689 - (I946)

2I9 KH ENGEL - Allied Chemical & Dye Corp - USAP 2.467.I97 - I2 avril I949

220 AR GLASGOW, NC KROUSKOP, VA SEDLAK, CB WILLINGHAM & FD ROSSINI Ind Eng Chem Anal Ed - 2I : 688 (I949)

221 GR LAKE & JM DOWELL - Union Oil Co - USAP 2.456.561 - 14 déc 1948
222 RYOJI NEGISKI & CHIHARU ISOBE - J Chem Soc Japan - 63:396-8 (1942)
223 OG DIXON - J Soc Chem Ind - 68: 88 (1949)
224 JM DIEHL & I HART - Anal Chem - 21: 531 (1949)
225 OG DIXON - J Soc Chem Ind - 68: 119 (1949)
226 NICKELS & FENSKE - Ind Eng Chem - 30: 300 (1938)
227 ROSANOFF , BACON & SCHULZE - J Am Chem Soc - 36: 1994 (1914)
228 BROMILEY & QUIGGLE - Ind Eng Chem - 25: 1136 (1933)
229 QUIGGLE & FENSKE - J Am Chem Soc - 59: 1829 (1937)
230 WARD - US Bur Mines Tech Papers - 600 (1939)
231 H KOCH & G IBING - Brennstof Chemie - 16: 185 (1935)
232 E CARRIERE & H BONNET - "Recherches sur la constitution des Pétroles et Gasoils" Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air
233 AL WARD & SS KURTZ - Ind Eng Chem Anal Ed - 10: 559 (1938)
234 DEHN & JACKSON - J Am Chem Soc - 55: 4285 (1933)
235 MP DOSS - "Physical Constants of the Principal Hydrocarbons" 3ème Ed New York The Texas Co 1942
236 W FRANCIS - Ind Eng Chem - 33: 554 (1941)
237 SYNTHESES ORGANIQUES - Vol I p 183
238 FK SIGNAIGO & PL CRAMER - J Am Chem Soc - 55: 3326 (1933)
239 AD PETROV , AM PAVLOV & A MAKAROV - J Gen Chem USSR 11: 1104 (1941)

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	I
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I - PROCEDES UTILISES DANS LA SEPARATION DES HYDROCARBURES...	4
1 Procédés physiques	4
La distillation	4
Les variantes de la distillation	I0
L'extraction liquide - liquide	I4
L'adsorption	I6
La cristallisation	20
Procédés particuliers	22
2 Procédés chimiques	23
Séparation des aromatiques	23
Séparation des éthyléniques et des saturés	24
Séparation des carbures saturés entre eux	25
3 Séparation d'hydrocarbures purs à partir du pétrole par combinaison des méthodes précitées	25
II - SEPARATION DES HYDROCARBURES PAR DISTILLATION AZEOTROPIQUE	28
Système présentant des azéotropes	28
Choix du solvant	29
Applications de la distillation azéotropique à la séparation des hydrocarbures	32

Pages

PARTIE EXPERIMENTALE 37

I - CHOIX DU SOLVANT 38

Essais du glycol et de l'orthotoluidine 39
Distillation azéotropique avec l'aniline 40
Conclusion des essais 43

II - APPAREILLAGE 44

Appareil "A" 44
Appareil "A I" 48
Appareil "B" 48
Efficacité des appareils 50

III - ETUDE DE QUELQUES AZEOTROPES DE L'ANILINE ET DES HYDROCARBURES 55

IV - SEPARATION DE MELANGES SYNTHETIQUES 60

A - Système méthylamylcyclohexane - n dodécane 60
B - Système éthyl-3 décane - tétraline 65
C - Conclusions 66

V - SEPARATION DE FRACTIONS DE PETROLE 69

Section I : Préparation des fractions de pétrole 69

A - Préparation de fractions privées d'aromatiques 69
B - Préparation d'une fraction de pétrole contenant des aromatiques 73
C - Effets de la distillation sous pression réduite sur la classification des hydrocarbures 74

Section 2 : Distillation azéotropique de fractions privées d'aromatiques 77

Mode opératoire 77
Fraction 94 - 95,8° (30 mm Hg) 79
Fraction 95,8 - 97° (") 8I
Fraction 97 - 98° (") 86
Fraction II2,5 - II4° (") 90

Section 3 : Distillation azéotropique d'une fraction contenant des aromatiques 98

Pages

Section 4 : Considérations sur les séparations obtenues (CONCLUSION GENERALE) I02

VI - PREPARATION DES HYDROCARBURES DEFINIS UTILISES DANS CE TRAVAIL I05

I - Heptane et méthylcyclohexane I05
2 - Paraffines normales I07
3 - Dodécane et méthyl-I amyl-2 cyclohexane I08
4 - Tétraline et éthyl-3 décane II3

REFERENCES II7

D E U X I E M E T H E S E

- PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE -

" LA DISTILLATION EXTRACTIVE "

ou

EXTRACTION LIQUIDE - VAPEUR

Lu et accepté :
Les Membres du Jury ,

M.M. M. PRETTRE

J. COLONGE

C. MENTZER

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de LYON ,

R. DOUIN .

Vu et permis d'imprimer
Lyon, le 27 Juin 1951 .

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX